

SÉRIE A. N° 188

N° D'ORDRE :

212

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. Marcel RENAUDIE

Ingénieur-chimiste
Licencié-ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — RÉACTIONS CATALYTIQUES DES ALCOOLS PRIMAIRES
SUR L'OXYDE URANEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9^e Juin 1929, devant la Commission d'Examen.

MM. A. MAILHE. *Président.*
V. AUGER
H. MOUTON } *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, BOULEVARD SAINT-MICHEL (V°)

SÉRIE A. N° 188

N° D'ORDRE :

212

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. Marcel RENAUDIE

Ingénieur-chimiste
Licencié-ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — RÉACTIONS CATALYTIQUES DES ALCOOLS PRIMAIRES
SUR L'OXYDE URANEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1929, devant la Commission d'Examen.

MM. A. MAILHE. . . . *Président.*
V. AUGER }
H. MOUTON } *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, BOULEVARD SAINT-MICHEL (V°)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires . . .
 { P. PUISEUX.
 V. BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.

Émile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KENIGS Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET Electrotechnique générale.
 F. WALLERANT Minéralogie.
 H. ANDOYER Astronomie.
 P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
 Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 G. URBAIN Chimie minérale.
 Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
 L. MARCHIS Aviation.
 Jean PERBIN Chimie physique.
 Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM Physique.
 M. MOLLIARD Physiologie végétale.
 E. CARTAN Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE Physiologie générale.
 E. VESSIOT Théories des fonctions et théories des transfor-
 mations.

Professeurs

A. COTTON Physique générale.
 J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY Physique
 Charles PÉREZ Zoologie.
 LÉON BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
 R. LESPIEAU Théories chimiques.
 E. RABAUD Biologie expérimentale.
 P. PORTIER Physiologie comparée.
 E. BLAISE Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD Botanique.
 Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ Biologie maritime.
 G. JULIA Mathématiques générales.
 A. JOB Chimie générale.
 A. MAILHE Etude des combustibles.
 L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
 Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
 Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB Géologie.
 P. PASCAL Chimie appliquée.



E. HÉROUARD . . . Zoologie.
 E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseig^t P. C. N.).
 V. AUGER . . . Chimie analytique.
 M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
 A. GUILLET . . . Physique.
 C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
 L. BLARINGHEM . . Botanique.
 A. MICHEL-LÉVY . . Pétrographie.
 A. DEREIMS . . . Géologie.
 R. DONGIER . . . Physique du globe.
 A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
 H. BÉNARD . . . Physique. (P. C. N.)

E. DARMOIS . . . Physique.
 G. BRUHAT . . . Physique.
 H. MOUTON . . . Chimie physique.
 L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
 M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
 A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
 F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres
 organisés).
 ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
 L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND . . Botanique (P. C. N.).
 A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A Monsieur le Professeur Alphonse MAILHE

*Hommage d'affectueuse reconnaissance
et de respectueux attachement.*

A MES PARENTS,

A MA FEMME

A MES FILS

INTRODUCTION

Les réactions catalytiques des alcools primaires sur les oxydes métalliques ont été étudiées pour la première fois, en 1910, d'une manière rationnelle et généralisée par Messieurs Sabatier et Mailhe, dans un mémoire aux Annales de Chimie et de Physique (1). Cette question n'avait été envisagée, avant eux, que par Jahn, qui, en 1880, avait décomposé l'alcool, sur de la poudre de zinc plus ou moins oxydée, en aldéhyde et hydrogène, et même en méthane et oxyde de carbone, et l'avait déshydraté, vers 300°-350°, en éthylène et eau (2); par Berthelot, qui, en 1886, avait remarqué l'abaissement de la température de destruction pyrogénée des alcools par l'emploi de certains catalyseurs (3); par Grigorieff, qui, en 1901, avait décomposé l'éthanol en carbures éthyléniques et aldéhyde (4); par Ipatieff, qui, en 1902, avait utilisé Zn O , Fe' O' , Sn O , Al' O' et de la plombagine, pour des résultats identiques (5); enfin par J. B. Senderens, qui avait employé l'alumine et la silice pour la décomposition de divers alcools en carbures éthyléniques et eau (6).

(1) Ann. Ch. Phys. 1910, T. 20, — Sabatier et Mailhe, Action des oxydes métalliques sur les alcools primaires (p.289).

(2) Jahn. — Ber. Chem. Gesell. T. XIII, p. 983.

(3). Berthelot et Jungfleisch. — Traité élémentaire de chimie organique. T. 1-1886, 2^e édition, p.256.

(4) Grigorieff. — Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, T. XXXIII 1901, p.173. — Bull. Soc. Chim., 2^e série, T. XXXVI, 1902, p. 612.

(5) Ipatieff. — Ber. Chem. Gesell; T. XXXIV, 1901, p. 596 — T. XXXV, 1902, p. 1.057. — T. XXXVI, 1903, p. 1990.

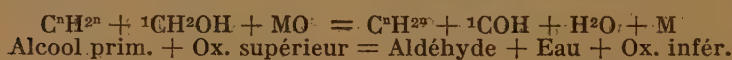
(6) Senderens. — Bull. Soc. Chim. 4^e série, T. 3, 1908, p. 197. — Ann. Chim. Phys. 1912, T. 25, p. 465.

Messieurs P. Sabatier et A. Mailhe, après avoir préparé et étudié un grand nombre d'oxydes métalliques, les ont classés en :

1) Oxydes réductibles par les vapeurs d'alcools primaires, soit facilement, soit lentement.

2) Oxydes *irréductibles*.

L'oxyde uraneux, objet de notre étude, appartient à la seconde catégorie. Toutefois, avant service, ce catalyseur est oxydé en UO_3 ou U_3O_8 qui se réduisent, au début de la réaction, selon l'équation générale :



M pouvant représenter un métal ou un oxyde inférieur irréductible comme l'oxyde uraneux.

Les réactions chimiques que catalysent les oxydes métalliques sont de deux sortes : déshydrogénation et déshydratation. Ceci a permis leur classification fonctionnelle en trois groupes :

a) Oxydes déshydrogénants : type CdO , Mn_2O_3 .

b) Oxydes déshydratants : type alumine, thorine.

c) Oxydes *mixtes*, à la fois déshydrogénants et déshydratants; ce dernier groupe peut être subdivisé en trois autres, selon que :

a) La déshydratation prédomine : Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 .

b) La déshydrogénation contre-balance la déshydratation : ZrO_2 , Ga_2O_3 .

c) La réaction *aldéhydique* prédomine : c'est à ce dernier groupe qu'appartient l'oxyde uraneux, voisinant avec l'oxyde bleu de molybdène Mo_2O_5 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de zinc ZnO .

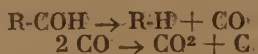
Quant au mécanisme de ces réactions, les auteurs l'expliquent de la même façon que pour les catalyses sur métaux divisés, tel le nickel, par formation d'une combinaison très instable de l'oxyde avec l'hydrogène ou l'aldéhyde; cette hypothèse est corroborée par le

fait que les oxydes irréductibles, catalyseurs de déshydrogénation, sont des oxydes incomplets, capables de jouer le rôle de métaux : tels sont les oxydes manganéux, de vanadium, l'oxyde bleu de molybdène, et l'oxyde uraneux, dans ses combinaisons d'uranyle (nitrate : $(\text{NO}^3)^2\text{-UO}^2$).

Dans leur travail (1), MM. Sabatier et Mailhe, ont étudié, comme pour tous les autres oxydes préparés, les réactions particulières des oxydes d'urane :

L'oxyde uranique, UO^3 , jaune orangé, résultant de la calcination du nitrate, est réduit par les vapeurs d'alcools en oxyde uraneux avec dégagement d'eau, de CO^2 et formation d'aldéhyde mêlé d'acide correspondant. Cette réduction produit l'oxyde uraneux dont l'action se superpose à elle.

L'oxyde uraneux, noir, provenant de la réduction ci-dessus de UO^3 en UO^2 , est un catalyseur mixte, donnant à la fois des carbures éthyléniques et de l'aldéhyde (cette dernière réaction étant dominante). Son action s'affaiblit considérablement par dépôt de carbone au bout d'un certain temps de service : ce dépôt est identique à celui que donnent les alcools sur le nickel au-dessus de 300° ; il résulte des réactions suivantes :



Les auteurs ont catalysé l'éthanol qui vers 350° , donne un dégagement gazeux contenant, déduction faite du CO^2 venant de la réduction de UO^3 , un quart d'éthane pour trois quarts d'hydrogène; il s'écoule en outre, un liquide fluorescent bouillant jusqu'à 280° , et renfermant à côté d'alcool en excès et d'eau, des aldé-

(1) Ann. Chim. Phys. T. 20, 1910, p. 329.

hydes et des carbures condensés non saturés. A plus haute température, la réaction aldéhydique augmente encore.

La réaction semble moins complexe avec d'autres alcools : l'alcool isoamylique donne un dégagement d'hydrogène avec formation de valéral, ainsi que d'amylène et d'une petite quantité de carbures condensés. L'alcool benzylique donne de l'aldéhyde et un peu de produit résineux en C^7H^6 . L'alcool méthylique se comporte tout différemment, étant donnée son instabilité : il y a surtout réaction aldéhydique et décomposition en CO et H^2 .

Ces résultats, dont nous avons contrôlé l'entière exactitude, sont le point de départ de notre travail. Mais l'investigation de ces réactions avait été déjà poussée plus loin par Messieurs Sabatier et Gaudion, en 1918, et les résultats obtenus résumés dans une note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences (1).

Les auteurs, poursuivant l'étude précédente, ont signalé la formation d'aldéhyde crotonique dans la réaction de l'éthanol sur UO^2 . Il y a d'abord formation d'éthanal, puis soudure de deux molécules de ce corps avec élimination d'eau, pour donner, entre autres produits (aldéhyde, alcool, eau, etc.), le butène-2-al, bouillant à 105° d'odeur irritante particulière. Cette réaction a été réalisée de plusieurs manières :

1) Réduction de l'éthanol en éthanal sur cuivre divisé à 300° dans la première moitié du tube laboratoire, puis passage de cet éthanal, pour crotonisation catalytique, dans la deuxième partie, à 360° , sur oxyde de thorium, oxyde titanique ou mieux sur oxyde uraneux : les gaz dégagés renferment : H^2 , CO, CH^4 , C^2H^6 .

(1) C. R. 1918, 166, p. 632, P. Sabatier et G. Gaudion. Sur la crotonisation de l'aldéhyde éthylique. Formation du butanol et d'hexanol à partir de l'éthanol.

2) Réunion de ces deux réactions dans un seul tube contenant UO_2 à 360° - 400° , provoquant simultanément la formation d'aldéhyde et la crotonisation en buténal et produits supérieurs.

3) Dans le but d'augmenter le rendement et de diminuer la production gazeuse, dans les réactions précédentes, on envoie sur UO_2 de l'éthanal en vapeurs denses, préparé par vaporisation de paraldéhyde. Toutefois la quantité de gaz formés croît avec la température du catalyseur. Le liquide jaune obtenu (il s'oxyde rapidement à l'air) donne au fractionnement :

au-dessous de 100°	40 volumes
100°- 120°	30 volumes
120°- 170°	20 volumes
170°- 230°	10 volumes

Les auteurs identifèrent dans les portions moyennes de l'aldéhyde crotonique, de l'hexadiénal (Kékulé); les queues de distillation contenaient des produits de condensation plus élevée de l'aldéhyde crotonique.

Pour mieux caractériser ces produits, les auteurs les ont hydrogénés directement sur nickel réduit à 170° - 200° , dans un lent courant d'hydrogène. La portion 90° - 130° , contenant l'aldéhyde crotonique s'hydrogène en un liquide incolore, d'où fut isolé l'alcool butylique normal (114° - 120°), identifié par son éther acétique (b. 170°). Les produits supérieurs contiennent des alcools élevés et auraient une odeur phénolique (genre carvacrol).

Contrairement à l'intention exprimée des auteurs de généraliser ce genre de réactions, aucune publication, à notre connaissance, n'a paru à ce sujet. Nous avons retrouvé la note précédente alors que notre travail était déjà assez avancé et cela nous a permis de vérifier l'identité de nos observations, vis-à-vis des crotonisations caractéristiques de cette catalyse. Par

contre nous n'avons absolument pas isolé de phénols dans les queues de distillation, notamment le carvacrol pressenti par les auteurs. Le seul phénomène observé, bien connu d'ailleurs, est la rapide acidification des produits supérieurs, par oxydation à l'air. De plus nous avons pu mettre en évidence une réaction très intéressante qui avait été masquée par l'intensité de la crotonisation : la formation d'*hydrocarbures liquides*, saturés ou non. Nous avons étendu la réaction appliquée d'abord à l'éthanol, aux premiers termes de la série jusqu'en C⁵, ainsi qu'aux produits en C⁷ d'une manière particulière. La difficulté d'obtention commode des alcools plus condensés en carbone nous a seule arrêtés pour continuer ces essais; la généralité des réactions primordiales en est d'ailleurs suffisamment démontrée. Les observations les plus caractéristiques de notre travail ont été condensées en deux notes aux Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, relatives aux alcools propyliques et butyliques, qui nous ont fourni les résultats les plus démonstratifs. (1)

L'étude détaillée qui va suivre a été entreprise dans les laboratoires de recherches de la chaire d'étude des combustibles, sous la direction de M. le Professeur Mailhe, dont le nom a été mêlé intimement à ces travaux depuis leur origine. Je tiens à lui rendre ici l'hommage reconnaissant que je lui dois pour ses conseils éclairés dans ces recherches qu'il m'a proposées.

(1) C. R., 26, 185, (1927), p. 1598. — C. R., 4, 186, (1928), p. 238.

CHAPITRE I

Catalyseur. Essais préliminaires

Appareil. — Nous avons utilisé pour étudier cette question l'appareil classique à catalyse, imaginé par MM. Sabatier et Senderens (1), comportant :

Un *réservoir alimenteur* d'alcool, relié au tube réactionnel par un capillaire effilé et cassé à la section voulue pour un écoulement régulier du liquide.

Un *tube laboratoire*, en verre « pyrex », de 15 mm. de diamètre intérieur, de 1 mètre de long, contenant le catalyseur et un thermomètre de 0° à 550° (2). Ce tube repose dans une gouttière hémicylindrique en fer, garnie d'amiante en fibres, et il est porté à la température désirée au moyen de la rampe à gaz calorifugée par un système de briques réfractaires, classique en chimie organique sous le nom de « grille à combustions ». Un tube de dégagement le relie à.....

Un *appareil condenseur*, constitué à volonté, soit par une série de fioles à filtrer dans le vide, reliées les unes aux autres par des tubes de caoutchouc et plongées dans des capsules de porcelaine pleines d'eau

(1) Ann. Chim. Phys. T., IV, 1905, p. 328.

(2) Un thermomètre extérieur reposant près du tube est plus lisible, mais la valeur de la correction à apporter, pour avoir la température à l'intérieur ne peut être évaluée qu'approximativement et de manière trop incertaine. (Ann. Chim. Phys., 1910, p. 328, T. 20.

froide; soit par un simple flacon à large goulot, surmonté par un réfrigérant ascendant.

On peut ajouter accessoirement à cet ensemble des tubes en U à robinets pour y disposer du charbon actif, des flacons barboteurs divers (à brôme par exemple), et un tube de prises de gaz, muni d'un manomètre à eau colorée pour faire les prises à la pression atmosphérique ou sous très légère pression et éviter ainsi les rentrées d'air.

Il est évident que l'appareil doit être monté avec des bouchons de liège bien étanches.

Catalyseur. — *Préparation.* — Il suffit de prendre du nitrate d'urane pur cristallisé $(\text{NO}^3)^2\text{UO}^2,6\text{aq-}$, de le calciner, après évaporation de l'eau de cristallisation, dans une capsule de porcelaine. On obtient de la sorte une masse jaune rouge, très dense et compacte, d'oxyde d'urane. On pulvérise finement au mortier et calcine au moufle cette poudre d'oxydation hétérogène, mélange d'oxyde uranique UO^3 , jaune rouge, et d'uranatè uraneux, noir verdâtre, U^3O^8 . On obtient de la sorte une poudre uniformément noire, très dense, qui constitue le catalyseur brut, U^3O^8 , encore réductible : sa réduction définitive va se faire automatiquement au début de la catalyse, par les vapeurs d'alcool, pour aboutir au terme irréductible UO^2 , *oxyde uraneux*, véritable agent catalytique.

Régénération. — Le catalyseur neuf s'use au cours de la réaction en se recouvrant de poussière de carbone très ténue, qu'il s'agit de détruire pour un nouveau service. Une simple calcination au moufle étant très longue à détruire parfaitement ce carbone, nous avons adopté le processus suivant :

La poudre usée est traitée par de l'acide nitrique à

36° B°, en agitant avec une baguette de verre : il se dégage des vapeurs nitreuses; on brasse jusqu'à obtenir une masse pâteuse homogène. Il faut éviter d'ajouter un excès d'acide qui produirait un foisonnement et des mousses intempestives. On chauffe alors cette masse sur la flamme d'un fort bec bunsen, jusqu'à évaporation totale de l'excès d'acide et obtention d'un produit desséché, jaune rouge; on laisse refroidir, pulvérise au mortier et calcine à fond au mouffle. La densité de la poudre régénérée est moins élevée que celle de la poudre neuve et elle va en diminuant au fur et à mesure des régénérations successives, ainsi d'ailleurs que sa compacité.

Pour obtenir à nouveau le catalyseur à son état primitif, il est nécessaire de dissoudre totalement la poudre usée par l'acide nitrique, de purifier par évaporations, redissolutions, cristallisations après filtrations, successives et de calciner à la manière habituelle.

Emploi. — La poudre ainsi préparée est répartie dans le tube à catalyse, en couche, sensiblement uniforme, en prenant soin de laisser à la partie supérieure du tube un espace pour le dégagement des vapeurs. Nous nous sommes arrêtés, pour une catalyse normale de laboratoire au poids de 120 grammes environ.

Essais d'amélioration de disposition. — Nous avons essayé d'adopter des modes de répartition du catalyseur plus logiques que celui que nous venons de décrire. Notamment nous avons voulu charger de la ponce granulée de pâte de catalyseur; après calcination des grains obtenus et réduction dans le tube réactionnel, nous espérions avoir de meilleurs résultats qu'avec la simple poudre : il n'en a rien été, au

contraire. La réaction a été très faible, et le catalyseur empoisonné dès le début.

Nous avons également essayé comme support la fibre d'amiante, mais avec encore moins de succès. (Voir Butanol).

A notre avis pour avoir des réactions catalytiques intenses il est nécessaire d'avoir, non seulement une grande surface, mais aussi une certaine masse d'oxyde. Les essais précédents, en donnant à la substance de contact une surface considérable, abaissaient fortement le poids employé dans le tube; ainsi la ponce ne retenait en tout et pour tout qu'une vingtaine de grammes de catalyseur, quantité insuffisante et bien éloignée des 120 grammes ci-dessus. Quant à l'amiante, elle retenait seulement quelques grammes, et ses réactions catalytiques étaient presque nulles. De plus la grande surface réactionnelle favorisait beaucoup le dépôt paralysant de poudre de carbone.

Durée d'activité du catalyseur. — Pendant les premières heures de la réaction, le catalyseur se réduit et réagit considérablement, puis il fonctionne régulièrement durant 3 à 6 jours, à 10 heures par jour, selon que l'on a ou non dépassé la température optima de 420°; enfin son activité baisse rapidement par suite du dépôt considérable de charbon sur ses particules. Il se dépose également un goudron, mais en quantité extrêmement minime: ainsi, l'épuisement de 124 grammes de catalyseur usé (provenant d'un essai sur l'alcool butylique) réalisé au soxhlet, par 200 cc. d'un mélange alcool-benzène, nous a donné seulement 0,030 gr. de goudron. Quant au carbone, c'est une poudre très ténue, qui ne se distingue du catalyseur déjà noir que par son peu de densité; c'est ainsi qu'en soufflant sur un catalyseur usé on entraîne facilement un petit nuage noir de carbone, alors que la

poudre d'oxyde d'urane, très lourde reste dans la capsule; de même on voit parfaitement brûler ce carbone, si on calcine à l'air un oxyde usé. Dès que le catalyseur est trop chargé en carbone, la réaction devient presque nulle. Pratiquement nous changions le catalyseur tous les trois jours (à 10 heures par jour) et nous nous servions d'un jeu de deux masses d'oxyde, l'une travaillant, tandis que l'autre était à la régénération.

En procédant ainsi, et en dehors de pertes très faibles, si on prend le soin de récupérer, par dissolution dans l'acide nitrique, ce qui adhère aux capsules où l'on régénère, le catalyseur peut servir *indéfiniment*, avec une activité toujours égale à chaque régénération.

Essai de préparation d'un catalyseur très actif. —

Le catalyseur ordinaire nous a donné d'excellents résultats, mais pour transformer intégralement l'alcool, plusieurs passages étaient nécessaires. Dans le but de réduire le nombre de ces passages, en augmentant le rendement, nous avons essayé de fabriquer, selon les principes émis par MM. Sabatier et Mailhe, un catalyseur plus actif.

Nous l'avons préparé par précipitation d'oxyde d'urane, d'une solution aqueuse du nitrate, par l'ammoniaque, dans un grand bac, en verre; nous avons chassé le nitrate d'ammonium formé par de nombreux lavages, à l'eau distillée, par décantation. Après filtration du précipité jaune d'or obtenu, et séchage dans une salle chaude et bien aérée, nous avons obtenu l'oxyde d'urane sous forme d'une poudre jaune orangée, qui écrasée au mortier et tamisée était impalpable, douce au toucher comme du talc, très différente des grains durs de l'oxyde de calcination : c'est le « catalyseur précipité ».

Nous avons dirigé sur ce catalyseur des vapeurs

d'alcool butylique; la réduction a eu lieu de la manière habituelle et nous avons obtenu des rendements plus intéressants qu'à l'ordinaire; de plus les liquides obtenus étaient bien plus vivement colorés. La régénération peut se faire par calcination; naturellement ce mode de revivification altère l'activité du catalyseur et au bout d'un certain nombre de régénérations successives l'oxyde d'urane a perdu sa texture fine. De plus le mode de préparation étant fort long, le gain en rendement est malheureusement annihilé par une perte de temps. Néanmoins, l'emploi d'un tel catalyseur peut avoir certains avantages et nous examinerons les résultats qu'il nous a fournis au chapitre relatif à l'alcool butylique.

Premiers essais de catalyse sur l'oxyde uraneux. — Nous avons opéré ces essais avec de l'alcool éthylique, déjà étudié antérieurement à nos travaux.

En dirigeant sur 122 grammes de catalyseur, de l'alcool absolu, bouillant à 78° et de densité 0,800, et en faisant varier la température intérieure du tube de 250° à 500°, nous avons observé :

Un dégagement gazeux, imperceptible au début, puis de plus en plus abondant avec l'élévation de température.

L'écoulement d'un liquide, incolore au début, et d'odeur aldéhydique, devenant, peu à peu, avec l'augmentation de température, de plus en plus jaune, fluorescent en vert, et d'une odeur très spéciale se superposant aux odeurs normales des alcool et aldéhyde éthyliques.

Voici le détail des observations :

Tempé- rature	Alcool passé	Liquide recueilli				Gaz
		volume	Densité	Rendement	Aspect	
250°	40cc.	40cc.	0,775	92,5 %	incolore, odeur aldéhydique	Dégagement imperceptible
300°	38	25,5	0,790	91,5 %	légèrem. jaune	dégag. faible
350°	45	38	0,815	86,5 %	plus coloré, odeur spéciale	dégagem. assez faible
375°	37	27	0,815	77 %	Nettem. jaune fluorescent, odeur accusée	dégag. régulier vapeurs blan- ches
400°	41	29,5	0,815	72 %	mêmes carac- tères encore plus nets.	dég. abondant lamme blanch.
425°	30,5	18	0,815	66 %	le liquide sur- nage de l'eau	id. id.
450°	25,5	11,5	0,815	45 %	id.	dég. très abon-
475°	51,5	19	0,815	37 %	id.	dant
500°	19,5	6,5	0,825	33 %	id.	id.

A haute température, la réaction, qui paraîtrait devoir se produire de plus en plus intensément, s'arrête au contraire, l'oxyde uraneux se recouvrant très rapidement d'une épaisse couche paralysante de poussière de carbone. Il nous fallait donc adopter un compromis entre une température réactionnelle trop basse et par conséquent peu d'activité catalytique et une température trop élevée, usant instantanément l'oxyde uraneux : l'expérience nous a montré que la température la plus favorable était voisine de 420°.

Nous avons soumis les produits obtenus à un premier examen :

Les gaz, ont été étudiés à toutes les températures essayées; les variations de leur composition sont exposées dans le tableau suivant :

Tempé- ratures	250°	300°	350	375°	400°	425°	475°	500°
CO ²	6,2%	9,3%	11,0%	11,3%	10,9%	11,4%	12,3%	10,5%
CO	1,6	1,1	1,5	1,5	2,2	2,2	2,6	3,1
H ²	20,8	28,5	27,0	32,3	30,0	34,2	37,9	34,5
C ^a H ^{2a}	34,7	38,3	38,3	32,6	34,7	29,2	26,2	26,2
C ^a H ^{2a}	33,7	20,3	21,0	21,6	21,0	18,5	19,3	19,8

Nous voyons que :

Le total CO²+CO est sensiblement constant, CO% s'accroissant aux dépens de CO².

L'hydrogène croît avec la température.

Les carbures saturés ou non voient au contraire leur production décroître.

Au total ces variations sont minimales et il ne faut pas oublier qu'à l'action de la température vient se superposer celles de la réduction du catalyseur et de sa diminution d'activité avec la durée de l'essai. On peut donc fixer la moyenne de composition des gaz à :

10 à 12% de CO²+CO — 25 à 38% de H² — 65 à 50% de carbures.

Nous avons observé également dans ces gaz la présence d'oxygène et d'azote. Mais ces deux éléments se sont toujours présentés dans le rapport de 1 à 4, c'est-à-dire celui de l'air. De plus, leur total a diminué considérablement avec la température : il est passé de 58 % à 3 %. Il est donc évident que nous avons affaire uniquement à de l'air atmosphérique resté dans l'appareil; au début, le courant gazeux étant imperceptible il restait 58 % d'air non purgé; dès que la température s'élevait, le dégagement de plus en plus considérable, balayait presque intégralement l'atmosphère résiduaire. Par prudence, nous avons contrôlé à chaque fois que le rapport de l'oxygène à l'azote est

bien resté identique à lui-même, ce qui nous a permis, dans toutes les analyses que nous exposerons, de n'indiquer que les éléments gazeux réellement produits par la réaction. En outre le tableau ci-dessus a été composé en ramenant à une commune mesure, pour la commodité de lecture, les chiffres des analyses jusqu'à 375°; en effet, avant cette température, la proportion d'air, importante et variable, gênerait l'interprétation des résultats.

Les liquides précédemment décrits se montraient de plus en plus denses, colorés, fluorescents et odorants avec l'accroissement de la température. Par contre la quantité de liquide recueilli par rapport à l'alcool catalysé, décroissait en sens inverse, au profit de la production gazeuse qui gagnait en intensité.

La rectification de ces liquides nous a donné :

Au dessous de 75°. — Des têtes difficilement condensables, d'odeur aldéhydique et donnant une intense coloration rouge avec le réactif aldéhydique de Caro. En traitant par l'eau, une partie se dissout, une autre surnage : cette couche insoluble décolore l'eau de brome, chauffe et noircit avec l'acide sulfurique à 66° Bé; elle contient donc une portion non saturée.

De 75° à 85° un distillat incolore, composé surtout d'alcool (odeur, densité), souillé d'aldéhyde (réaction Caro).

Au dessus de 85°, le résidu se sépare subitement en deux couches : l'une sous jacente, la moins importante, reconnue pour être de l'eau souillée d'alcool, d'aldéhyde et ayant une curieuse odeur menthée, l'autre, huileuse, surnageante, d'odeur spéciale, rouge très fluorescente en vert, et qui communiquait au liquide la fluorescence observée.

Cette huile séparée à la fin de la distillation, du liquide catalysé homogène, est identique à celle qui se

sépare naturellement dans le tube à catalyse, à haute température et avec un oxyde neuf (voir tableau des observations générales). Elle est également analogue à celle qu'on obtient en traitant par l'eau le liquide précédent, débarrassé de ses têtes. La séparation a lieu lorsqu'il y a une quantité d'eau suffisante (soit dans le tube réactionnel, soit dans le ballon après distillation des têtes et de l'alcool, soit par apport d'eau). Cette huile, distillée à part, passait de 65° à plus de 230°; toutes ses fractions absorbaient du brôme, décoloraient une solution étendue de permanganate de potasse et chauffaient en noircissant avec l'acide sulfurique concentré, prouvant ainsi la présence de constituants non saturés.

Plan d'étude. — Nous guidant sur ces premières observations nous avons poursuivi cette étude sur l'éthanol à la température optima de 420°, afin d'obtenir une quantité de gaz et de liquide suffisante pour une identification de leurs constituants. Puis nous avons étudié d'autres alcools, plus ou moins condensés en carbone. Pour la clarté de cet exposé, nous adopterons l'ordre de condensation croissante en carbone.

Nous commencerons donc par l'alcool méthylique.

CHAPITRE II

Méthanol

C'est un fait généralement observé que le premier terme d'une série de corps présente vis-à-vis de ses homologues des anomalies réactionnelles notables. L'alcool méthylique, premier terme de la série des alcools primaires, n'échappe point à la règle, en particulier dans le cas qui nous concerne.

Phénomènes observés. — En effet 1.000 cc. de cet alcool, distillant à 66°-67° et de densité 0,789, passés sur UO_2 à 420°, n'ont pas donné de produits comparables à ceux obtenus dans les essais précédents sur l'alcool éthylique. Nous avons observé un dégagement gazeux et l'écoulement d'un liquide incolore, d'un volume total de 400cc., ce qui nous montre que 60% de l'alcool ont été gazéifiés.

Les gaz se dégagent en quantité importante, mais brûlent avec une flamme bleue, parfois explosive à l'air, à l'inverse de la flamme fuligineuse des gaz obtenus à partir de l'éthanol. L'eau dans laquelle ils ont barboté donne la réaction aldéhydique, faible d'ailleurs.

Plusieurs analyses nous ont donné la moyenne suivante :

CO_2	9,0 %
CO	21,6 %
H_2	41,6 %
C^nH^{2n}	0,3 %
CH_4	21,9 %

Il apparaît dans ces chiffres deux phénomènes très nets et que nous n'avons pas observés pour les autres alcools : l'absence presque totale de carbures non satu-

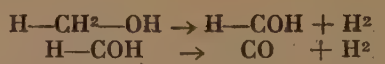
rés et l'énorme proportion d'oxyde de carbone et d'hydrogène. L'anhydride carbonique vient de la réduction du catalyseur et de la réaction d'équilibre de décomposition de l'oxyde de carbone :



réaction vérifiée par le charbonnement du catalyseur.

Le liquide semble surtout composé d'alcool non transformé : en effet, la presque totalité a distillé entre 66°-67°, point d'ébullition de l'alcool employé. Les têtes présentent légèrement la réaction aldéhydique (recoloration du réactif de Caro, réduction de nitrate d'argent ammoniacal avec dépôt d'argent métallique) et elles ont une odeur de formol vite transformée par l'oxydation à l'air en odeur nette d'acide formique (acidité au tournesol).

Interprétation théorique. — Nous en déduisons que la réaction capitale du méthanol sur l'oxyde uraneux est une décomposition en oxyde de carbone et hydrogène. Cette réaction se produit en deux temps, ce qui explique la présence d'aldéhyde formique intermédiaire :



additionnons



La présence du méthane (à l'exclusion de tout autre carbure saturé) peut s'expliquer soit par une faible réaction dans le genre de celles que nous avons obtenues pour les homologues supérieurs du méthanol, soit plus probablement par destruction moins poussée de la molécule de formaldéhyde.

Ces faits avaient été observés également par MM. *Sabatier* et *Mailhe* (1), qui avaient constaté que l'oxyde uraneux avait exclusivement la fonction aldéhydique pour le méthanol, par suite de l'instabilité de ce dernier.

Conclusion. — Aucun des phénomènes intéressants observés dans les premiers essais sur l'éthanol ne s'étant produit pour le méthanol, nous ne nous appesantirons pas plus sur cet alcool et nous passerons de suite aux homologues supérieurs bien plus caractéristiques.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1910, T. 20, p. 297 et 330.

CHAPITRE III

Ethanol

Caractéristiques du produit employé. — Nous avons utilisé tout d'abord, pour notre étude, de l'alcool absolu, puis nous nous sommes contentés d'alcool à 95°-96°, ayant en moyenne les constantes physiques suivantes :

Point d'ébullition	78°
Densité	0,800
Indice de réfraction à 20°	1,364

et qui nous a donné des résultats très satisfaisants.

Phénomènes observés. — En dirigeant, dans l'appareil précédemment décrit, des vapeurs d'éthanol sur de l'oxyde uraneux à 420°, nous avons déjà vu que nous obtenions un dégagement gazeux et une production de liquides.

Gaz.

Les gaz. — Se dégagent à une vitesse variable avec la température, l'activité du catalyseur et la vitesse d'écoulement de l'alcool. La production moyenne est de l'ordre de 10 litres pour 100 cc. d'alcool écoulés en 1 h. $\frac{1}{2}$, soit environ 7 litres à l'heure. Ces gaz sont fortement odorants (odeur carburée et aldéhydique à la fois, dominée par une odeur spéciale, forte et irritante). Lorsque la température est un peu élevée, ils sont chargés de vapeurs blanches constituées par des particules liquides entraînées. Ils brûlent en flamme blanche, un peu fuligineuse.

Leur étude chimique a révélé la composition suivante, moyenne d'un très grand nombre d'analyses

exécutées à la burette de Bunte, par les méthodes classiques :

CO ²	10,2%		
CO	2,8%		
H ²	32,0%		
C ⁿ H ²ⁿ	30,0%		
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	19,0%	décomposables en	
		CH ⁴	9,8%
		C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	9,2%
		Calculé en C ³ H ⁸	

Le complément à 100 % est constitué par de l'air qu'il est impossible de chasser intégralement de l'appareil.

Nous remarquons immédiatement que les constituants principaux de ces gaz sont des *hydrocarbures* : plus de 60 % de ceux-ci sont incomplets.

Les carbures saturés contiennent mi-partie de méthane, mi-partie d'homologues supérieurs. Le rapport du CO² de combustion aux carbures primitifs nous indique la présence d'éthane, de propane et de butane.

Les carbures incomplets ont été étudiés en particulier par barbotage dans du brôme jusqu'à saturation de celui-ci. La combinaison obtenue, lavée à l'eau sodée, puis à l'eau pure, puis séchée se révèle comme un liquide incolore, dense, d'une odeur forte qui nous donne au fractionnement :

131°-138°	1	partie	D=2,173	correspond au bibromure d'éthylène : P.E.760=131°,6
				D =2,173.
138°-144°	2	—	D=2,125	— bibromure de butylène
				P.E.141°,6—D ₁₇ =1,930.
144°-155°	1/2	—		— bibromure de propylène
155°-170°	1/2	—		P.E.165°—D =1,870
au-dessus de 170°				décomposition avec vapeurs d'acide bromhydrique.

Ces carbures éthyléniques sont donc constitués par un mélange d'éthylène, de propylène et de butylène. De plus le résidu laisse cristalliser un corps qui, puri-

fié et séché, fond à 117°; il correspond au tétrabromure d'érythrène $\text{CH}^2\text{-Br-CH-Br-CH-Br-CH}^2\text{-Br}$, qui fond selon Ciamician à 118°-119°. D'autre part les gaz barbotant dans une solution de bichlorure de mercure donnent un précipité blanc de plus en plus accusé, révélant la présence de carbures di-éthyléniques (tel le butadiène ci-dessus).

Nous n'avons pas trouvé de carbures acétyléniques.

Les autres éléments, anhydride carbonique, oxyde de carbone et hydrogène ne présentent rien de particulier.

Variation de la proportion des éléments gazeux. — L'analyse présentée plus haut est une moyenne très générale, mais la proportion des éléments varie légèrement avec certains facteurs : la température qu'il est très difficile de maintenir exactement, le degré de réduction et l'activité du catalyseur, fonctions de l'âge de celui-ci.

A titre d'exemple caractéristique, voici la variation des divers éléments au cours d'une même fabrication :

	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour	4 ^e jour	5 ^e jour	6 ^e jour
CO^2	15,3%	12,4%	11,6%	10,9%	9,1%	8,4%
CO	2,1%	2,3%	2,1%	2,1%	2,4%	3,7%
H^2	36,2%	31,6%	32,5%	31,6%	30,6%	30,8%
C^nH^{2n}	22,4%	25,0%	28,9%	29,4%	31,4%	31,7%
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	18,6%	20,1%	22,2%	20,9%	21,5%	21,4%

ce dernier élément étant formé des proportions suivantes de méthane et d'homologues calculés en propane :

CH^4	8,0%	6,6%	6,5%	6,6%	7,8%	13,7%
C^2H^6	10,6%	13,5%	15,7%	14,3%	13,7%	7,7%

A part quelques petites anomalies de détail nous constatons que :

CO^2 diminue avec la durée de la catalyse : cela pro-

vient nettement de la réduction progressive de l'oxyde donnant un supplément de CO^2 allant en diminuant.

CO au contraire paraît augmenter légèrement ce qui impliquerait un accroissement concomitant du CO^2 , si celui-là n'était dû qu'à la réaction d'équilibre ordinaire entre ces deux corps. Il n'en est rien car, d'une part les réactions sont faussées par l'immixtion du CO^2 de réduction, de l'autre il peut y avoir, et il y a une autre source de CO que la réaction d'équilibre.

L'hydrogène, lui, diminue nettement au profit de l'accroissement des hydrocarbures saturés, ce qui est très explicable; les carbures éthyléniques augmentent également, mais semblent atteindre un palier.

Les carbures forméniques présentent une variation importante dans leur proportion de méthane et d'homologues supérieurs : le méthane augmente aux dépens de l'éthane, du propane et du butane.

Nous avons calculé approximativement le *pouvoir calorifique moyen* de ce gaz (pouvoir calorifique inférieur, eau vaporisée); nous l'avons estimé égal à environ 12.000 calories au mètre cube, ce qui est considérable. Lorsque le gaz est très riche en carbures élevés, ce chiffre peut être dépassé de beaucoup.

En résumé, les gaz venant de la catalyse de l'éthanol sont constitués en majeure partie (50 à 60 %) des premiers termes des carbures d'hydrogène saturés ou non et plus ou moins condensés, d'hydrogène et pour le reste des deux éléments conjugués : CO^2 et CO.

Liquides.

Aspect — Coloration — Odeur. — Les liquides qui s'écoulent peuvent, nous l'avons vu, se présenter de deux manières :

a) sous forme d'un liquide jaune homogène plus ou moins foncé et fluorescent en vert : c'est le phénomène normal. La coloration diminue du jaune foncé au

jaune très pâle, presque incolore (c'est qu'alors l'alcool passe presque inaltéré).

b) plus rarement, sous forme d'une huile rougeâtre surnageant une importante quantité d'eau. Ce phénomène ne se produit jamais qu'au début d'une opération, lorsque le catalyseur est à son maximum d'activité. L'huile séparée a une forte fluorescence verte. De toutes façons, lorsque l'activité du catalyseur se ralentit, le phénomène normal se reproduit et le liquide s'écoule homogène.

Ces différences sont toutes superficielles. Le liquide redevient homogène dès qu'il reste assez d'alcool inaltéré pour jouer le rôle de tiers-solvant. La coloration jaune ainsi que la fluorescence verte du liquide normal sont dues à la dilution de l'huile rougeâtre dans le reste du liquide. L'eau séparée est parfaitement incolore et entraîne seulement par dissolution ou émulsion un peu des autres produits.

Quel que soit le liquide produit, son odeur est toujours identique à elle-même : c'est une odeur spéciale, très caractéristique, due surtout aux portions lourdes. Elle domine des odeurs moins vives : aldéhyde, alcool éthyliques, etc...

Propriétés physiques : la densité du liquide varie de 0,815 à 0,825, suivant la plus ou moins grande richesse en alcool. Il bout depuis une température voisine de 30° à 40° au début jusqu'à 290° à la fin. Nous examinerons dans un paragraphe ultérieur sa distillation détaillée.

Importance de la production : alors que, pour l'alcool méthylique il ne reste que 40 % du liquide initial, le reste étant gazéifié, pour l'alcool éthylique la proportion de liquide produit est beaucoup plus importante : 66, 6 % en moyenne. Ce pourcentage varie selon l'activité et la durée du catalyseur (des surchauffes partielles accidentelles hâtant son usure).

Les chiffres extrêmes observés ont été de 57 % et 87,0 %.

Il peut être intéressant d'examiner pour une catalyse quelconque la variation de ce pourcentage. Voici deux exemples de fabrication, l'une de 3 jours, l'autre de 6.

Proportion de liquide recueilli par rapport à
l'alcool initial

1 ^{er} jour.....	58,5%	59,5%
2 ^e jour.....	71,0%	59,5%
3 ^e jour.....	87,0%	57,0%
4 ^e jour.....		71,0%
5 ^e jour.....		63,5%
6 ^e jour.....		75,0%
Moyennes	71,5%	67,0%

La première catalyse, bien que courte, a été trop poussée, ainsi que l'indique la moyenne, plus élevée que d'ordinaire. La seconde, dans laquelle le catalyseur a été ménagé, montre un accroissement beaucoup plus lent; le maximum atteint est bien moins élevé et la moyenne est normale. Les anomalies observées au 3^e et 5^e jour du second essai sont dues à la difficulté d'avoir une constance parfaite dans la température du catalyseur et dans la vitesse d'écoulement de l'alcool; malgré tout, on voit nettement l'allure générale de la progression.

Traitement du liquide : Après une mise au point assez délicate, nous avons été amenés pour l'identification du liquide à adopter la méthode de traitement suivante :

Le liquide, décanté de son eau, s'il y a lieu, est soumis dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux à une rectification initiale qui va séparer les produits

nouveaux de l'alcool non transformé. Nous obtenons ainsi :

Au dessous de 75°, un liquide léger, dont les têtes sont difficilement condensables (on en voit se dégager les vapeurs lourdes).

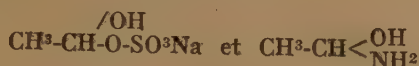
De 75° à 80°, de l'alcool non transformé, chargé d'aldéhyde en dissolution et d'autres produits.

Au dessus de 80°, dès que la majeure partie de l'alcool a distillé, il se sépare dans le fond du ballon la couche huileuse surnageant une couche aqueuse, identique à celle déjà observée au début de certaines catalyses. On sépare l'eau par décantation et recueille l'huile; l'eau n'a aucun intérêt que celui de sa présence pour la vérification de nos hypothèses; elle a dissout beaucoup d'aldéhyde éthylique, qui lui a communiqué son odeur caractéristique, et des traces des produits avec lesquels elle a été en contact.

On pourra, si on le désire renouveler la rectification pour mieux séparer les têtes de l'alcool.

Produits de têtes. — Cette fraction est totalement incolore. Nous y avons caractérisé dès le début, par son odeur, la présence d'*aldéhyde éthylique*; le réactif de Caro nous donnant une coloration rouge intense confirme chimiquement cette indication sensorielle. Cette aldéhyde dont la présence était attendue, après ce que nous avons vu des propriétés catalytiques des oxydes métalliques, semble masquer d'autres produits qu'il nous faut isoler. Pour ce faire, nous agitons le liquide léger dans un entonnoir à décanter avec de l'eau distillée et laissons séparer : l'eau dissout une très grande proportion du liquide étudié. Nous poursuivons ces lavages à l'eau jusqu'à ce que le volume de liquide restant ne change sensiblement plus; la plus grande partie de l'aldéhyde et de l'alcool a été éliminée.

Pour compléter cette épuration, nous lavons à deux reprises avec du bisulfite de soude, puis à l'eau, puis à deux reprises à l'ammoniaque et enfin à l'eau; l'aldéhyde restante part ainsi en combinaison bisulfitique et en aldéhydate d'ammoniaque :



On vérifie qu'il n'y a plus sensiblement de réaction aldéhydique (Caro, nitrate d'argent ammoniacal).

Enfin après un séchage soigné sur chlorure de calcium fondu, nous soumettons le liquide restant à l'action de fragments de sodium métallique pour détruire les dernières traces d'alcool non transformé, et ceci en évitant le plus possible les pertes par évaporation.

Le liquide résiduel, incolore, très mobile, d'odeur carburée est prêt à être fractionné : il faut prendre de grandes précautions étant donnée sa volatilité. Les diverses fractions obtenues ont une odeur carburée assez agréable, analogue à celle de l'essence de pétrole américain : elles sont attaquables par l'acide nitrique fumant, le brôme et l'acide sulfurique, dans la proportion moyenne de 60 %, le reste restant inattaquable à n'importe quel agent chimique. La densité extrêmement faible de ce résidu nous montre que nous avons affaire à des *carbures d'hydrogènes liquides saturés* qu'accompagnaient les carbures éthyléniques correspondants, que nous avons détruits.

Les densités des diverses fractions permettent d'identifier ces carbures.

Fractions	Densités observées à 15°	Hydrocarbures correspondants		
			P. E.	Densité
Avant 70°		Hexane	69°	0,6681
70°-90°	0,685	Hexène	68°-70°	0,6849
90°-110°	0,699	Heptane	98,5°	0,6840
110°-130°	0,737	Heptène	95°-100°	0,725
		Octane	125,8°	0,704
		Octène		0,721

Ces produits laissent en brûlant sur une capsule de porcelaine un important dépôt charbonneux, comme le ferait l'essence de pétrole. Ce mélange de carbures est en effet analogue par sa composition aux essences de pétrole américaines (1).

Produits moyens. — Ceux-ci, presque incolores ou légèrement teintés en jaune, seront repassés sur catalyseur pour en continuer la transformation. L'aldéhyde et les divers autres produits qui souillent l'alcool non transformé, constituant principal de cette fraction, ne gênent nullement et les résultats obtenus sont absolument identiques, tant au point de vue de la composition des gaz que de la proportion et de la composition du liquide recueilli. On peut arriver de la sorte à décomposer presque totalement l'alcool en gaz, liquides légers et produits lourds.

Produits lourds. — La dernière fraction de la rectification, séparée de l'eau par décantation, possède une odeur forte et caractéristique. Elle se présente sous la forme d'une huile rouge sombre, fluorescente en vert.

(1) Mailhe et Renaudie, C., R., 4, 186, (1928), p. 238.

Nous la soumettons à une série de fractionnements soignés et nous obtenons les chiffres suivants :

	Volumes	Densité à 15°	Indice de réfraction à 19°	Indices d'iode
Avant 80°	4cc.	0,8473	1,3750	
80°-85°	20	0,8514	1,3750	7,5
85°-90°	4	0,8720	1,3795	
90°-100°	1,5	0,8765	1,3845	
100°-110°	1,5	0,8564	1,3934	
110°-120°	2,5	0,8280	1,4025	19,5
120°-130°	6	0,8303	1,4117	
130°-140°	3	0,8349	1,4189	
140°-150°	3	0,8450	1,4280	65
150°-160°	5	0,8510	1,4342	
160°-170°	5	0,8633	1,4430	
170°-180°	3	0,8734	1,4510	72
180°-190°	5	0,8890	1,4620	
190°-200°	2	0,9037	1,4710	
200°-210°	4	0,9128	1,4792	82
210°-220°	4,5	0,9290	1,4915	
220°-230°	4,5	0,9435	1,5005	94
230°-240°	3,5	0,9517	1,5045	
240°-250°	2,5	0,9540	1,5105	
Après 250°	8	0,9824	trop opaque	

Toutes ces fractions recolorent le réactif de Caro et absorbent du brôme. Elles contiennent donc des aldéhydes non saturées provenant de la condensation crotonique de l'aldéhyde éthylique sur elle-même. Nous observons dans ce fractionnement plusieurs maxima de volumes qui peuvent correspondre à des composés déterminés.

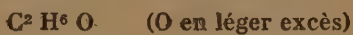
Le premier notamment, à 80°-85°, nous a beaucoup étonné par sa densité élevée, car nous n'y attendions que de l'éthanol non transformé. Nous nous sommes assurés qu'il ne contenait pas de carbures aromatiques qui auraient pu se former par condensation catalytique de carbures gras; la nitration n'a rien révélé à ce sujet. Nous avons cherché également s'il ne se serait pas formé d'éther acétique par un méca-

nisme analogue à celui de la réaction de Tchitchenko; mais cette fraction n'a pas présenté le moindre indice d'éthérification.

Par contre, l'acétylation nous a révélé une forte proportion d'alcool et l'éther formé, bouillant entre 75° et 80°, de densité 0,901 à 15°, correspondait parfaitement à l'éther acétique. Nous avons soumis cette fraction à une analyse élémentaire quantitative qui nous a donné la composition centésimale suivante : (moyenne de 3 analyses.)

C	51,9 %
H	12,9 %
O	35,2 %

et à une détermination cryoscopique dans l'acide acétique qui nous a donné une masse moléculaire expérimentale de 46. Nous pouvons donc lui donner la formule brute suivante :



Cette formule correspond à celle de l'éthanol, bien que de toute évidence ce corps ne soit pas à l'état pur dans la fraction étudiée. Ces résultats sont confirmés d'une manière complète par l'obtention à l'aide de l'isocyanate de phényle, d'un phényluréthane fondant à 51° correspondant parfaitement à celui de l'éthanol.

Mais, si nous avons bien affaire en majeure partie à ce composé, comment expliquer la densité anormale de 0,8514 et le point d'ébullition légèrement trop élevé? En versant une petite quantité de ce produit dans de la benzine pure, on constate qu'il se forme un trouble net; il y a donc une certaine quantité d'eau. Celle-ci a formé avec l'alcool et un peu des produits supérieurs (probablement l'aldéhyde crotonique qui donne la réaction de Caro) un mélange à point d'ébullition fixe

et de densité notablement élevée par rapport à celle de l'éthanol; mais nous n'avons pas eu formation d'un composé déterminé comme les apparences auraient pu nous le faire croire. D'ailleurs cette fraction est presque entièrement soluble dans l'eau, le léger résidu étant fourni probablement de crotonaldéhyde et d'hydrocarbures.

Fraction 110°-130°. — Messieurs *Sabatier* et *Gaudion* avaient obtenu vers 105° de l'aldéhyde crotonique. En effet la fraction 100°-110° présente toutes les caractéristiques de ce produit de condensation : réaction aldéhydique, saturation incomplète, densité, point d'ébullition, indice de réfraction correspondants, mais nous n'avons pas là de maximum de volume. Celui-ci a lieu vers 120° avec une densité de 0,830 bien moins élevée que celle de la crotonaldéhyde (P. E. 105°, D. 0,860). Une analyse élémentaire nous a révélé la composition centésimale suivante :

C	65,5 %
H	12,1 %
O	22,4 %

La cryoscopie dans l'acide acétique nous a donné une masse moléculaire de 80 (au lieu de 74 pour le butanol). Nous en déduisons une formule brute égale à :



L'indice de saponification après acétylation est très élevé et montre que nous avons affaire à des alcools dans une proportion de près de 70 %. Nous sommes donc en présence de *Butanol* (P. E. 117°, D. 0,809. Formule $C^4 H^{10}$) de *Buténol* (P. E. 118°-119°. Formule $C^4 H^8 O$) et d'un peu d'*aldéhyde crotonique* non altérée; ce sont là les produits de l'hydrogénation plus ou moins poussée de la crotonaldéhyde.

Nous venons de voir que MM. *Sabatier* et *Gaudion* avaient obtenu seulement de l'aldéhyde crotonique; mais ils avaient opéré d'une manière toute différente de la nôtre. Au lieu d'introduire directement l'alcool sur UO_2 , ils s'étaient arrêtés à ce parti de le transformer préalablement en aldéhyde sur cuivre réduit, ou de s'adresser directement à la paraldéhyde. N'ayant pas de production importante d'hydrogène par transformation de l'alcool en aldéhyde, ils ne pouvaient donc avoir d'hydrogénation ultérieure des produits formés. Au contraire, dans notre réaction, l'hydrogène naissant de la réaction aldéhydique, de même qu'il a hydrogéné partiellement les carbures légers éthyliques pour donner les carbures saturés correspondants, hydrogène en partie l'aldéhyde crotonique qui se forme par condensation de deux molécules d'éthanal, en buténol, puis en butanol, que nous retrouvons dans les fractions de 110° à 130° .

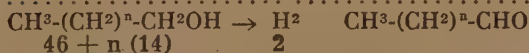
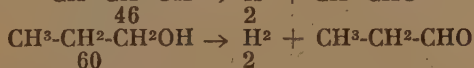
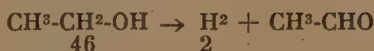
Nous avons donc réalisé en une seule opération la formation de butanol obtenu par MM. *Sabatier* et *Gaudion* en deux phases : a) Formation d'aldéhyde crotonique. b) Hydrogénation subséquente de ce produit en butanol sur nickel réduit. Ceci met une fois de plus en évidence l'aptitude d'un catalyseur déshydrogénant (même s'il est doué, comme dans le cas qui nous concerne, d'autres propriétés catalytiques) à favoriser la réaction inverse et même simultanée d'hydrogénation.

Nous avons cherché à compléter la saturation de la fraction 110° - 130° par hydrogénation sur nickel réduit à 200° avec un lent courant d'hydrogène; nous avons obtenu un produit parfaitement incolore n'absorbant plus le brôme, ne présentant plus la réaction aldéhydique et uniquement constitué de butanol, le buténal et le buténol ayant été entièrement saturés. Cet alcool nous a fourni un éther acétique correspon-

dant à celui du butanol; voici leurs caractéristiques comparées.

	Point d'ébullition	Densité à 15°	Indice de réfraction à 20°
Butanol (Beilstein)	116°,1	0,8097	1,39909
Butanol obtenu	115°-125°	0,811	1,4013
Acétate de butyle (Beilstein).	125°,1	0,878	
Acétate de butyle obtenu	120°-130°	0,881	1,4085

Les divers maximums que nous allons rencontrer maintenant seront constitués de la même manière avec condensation de 3, 4, etc..., molécules d'acétaldéhyde. Toutefois au fur et à mesure que la condensation en carbone croîtra, la saturation par l'hydrogène diminuera notablement ainsi que l'indique nettement l'indice d'iode. De même nous observerons un phénomène identique avec les alcools supérieurs que nous étudierons par la suite, et cela est normal : en effet la quantité d'hydrogène libérée par la formation d'aldéhyde décroît régulièrement avec la masse moléculaire de l'alcool originel :



Le second maximum qui devrait correspondre à l'aldéhyde de triple crotonisation de l'éthanal, c'est-à-dire à l'hexadiène-2-4-al n'est pas non plus exclusivement aldéhydique puisqu'il est partiellement acétylable. Sa composition centésimale se révèle la suivante :

C	71,7 %
H	11,8 %
O	16,5 %

La cryoscopie dans l'acide acétique nous donne une masse moléculaire expérimentale de 105 (au lieu de 102 pour l'hexanol.) Nous en déduisons la formule brute :



On remarque que cette formule indique moins d'hydrogène que pour le produit en C^4 , vérifiant ainsi la diminution de la saturation avec l'accroissement de condensation en carbone. Nous avons donc là un mélange d'*hexadièneal*, d'*hexadièneol*, et d'*hexanol*. Ce produit hydrogéné complètement sur nickel réduit, nous a fourni un hexanol que nous avons acétylé; voici les résultats obtenus :

	P.E.	D. à 15°	nD à 20°
Hexanol obtenu	155°-160°	0,820	1,4146
Hexanol (Beilstein)	157°	0,8204	1,4132
Acétate obtenu	165°-172°	0,882	1,4275
Ac. hexyle (Beilstein)	169°	0,890 à 0°	

De même vers 190° nous trouvons un troisième maximum : il correspond à l'*octanol* et à ses produits de formation : *octatriène* 2-4-6-al et *octatriène-ol*. Il répond à la formule $C^8 H^{18} O$. (Masse moléculaire cryoscopique 120 au lieu de 130 pour l'octanol.) Composition centésimale :

C	76,3 %
H	10,1 %
O	13,6 %

Il est aldéhydique, encore partiellement éthérifiable. Nous avons pu l'hydrogéner en octanol et faire l'éther acétique de cet alcool :

	P.E.	D. 15°	nD à 20°
Octanol obtenu	190°-200°	0,826	1,4299
Octanol Beilstein	196°	0,8266	1,4303
Acétate obtenu	205°-215°	0,876	1,4525
Acétate Beilstein	210°	0,884 à 0°	

Enfin nous avons pu identifier en dernier lieu vers 230°, où se tient un dernier maximum, un peu de *décanol*, mélangé de ses produits de formation : *décatétrène 2-4-6-8-al* et *décatétrène-ol*, répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$: masse moléculaire cryoscopique 146 (au lieu de 158 pour l'octanol), composition centésimale moyenne :

C	78,6 %
H	10,2 %
O	11,2 %

Ce produit est encore acétylable. Son hydrogénation fournit un décanol dont nous avons fait l'éther acétique :

	P.E.	D. à 15°	nD à 20°
Décanol obtenu.....	225°-235°	0,834	1,4398
Décanol Beilstein	231°	0,8321 à 17°	
Acétate obtenu	230°-240° (avec décompos ^{on})		
Acétate Beilstein	187°-190° (sous 720mm.)		1,4850

Le résidu au-dessus de 250° est constitué par une huile visqueuse et rougeâtre très odorante constituée de produits plus condensés, presque goudronneux. Les produits aldéhydiques précédents s'acidifient rapidement à l'air par oxydation.

En résumé le produit liquide de la catalyse de l'éthanol sur l'oxyde uraneux forme environ les deux tiers du produit initial et contient :

Dans les têtes : de l'aldéhyde éthylique et des carbures légers saturés ou à doubles liaisons éthyléniques analogues à l'essence de pétrole.

Dans les portions moyennes de l'alcool non transformé.

Dans les portions lourdes : des aldéhydés incomplets en C^4 , C^6 , et plus fortement condensés, presque complètement transformés, par hydrogénation, en butanol, hexanol, octanol, décanol, ainsi qu'en une

gamme des produits intermédiaires d'hydrogénation moindre.

Rendements. — Les rendements des divers produits à partir de l'alcool initial sont variables eux-aussi d'après la température et l'activité du catalyseur, mais ils oscillent autour de chiffres moyens pour les corps les plus intéressants : gaz, carbures liquides, aldéhydes condensées, etc.

Pour les gaz il est très difficile d'obtenir par observation directe un chiffre même approximatif. Il nous faudra donc le déduire du rendement en liquide.

Pour les liquides : l'alcool a donné en moyenne 66 % de liquide au premier passage. Mais après des fractionnements et passages successifs de l'alcool intransformé jusqu'à n'avoir plus qu'un volume insignifiant de ce dernier, trop faible pour être repassé sur UO_2 , nous avons eu en définitive :

pour 2000cc. d'éthanol soit 1611gr.	<	produit léger brut 140g. soit	17,5 %
		produit lourd brut 40g. soit	5 %
		au total..... 22,5 %	

Tout le reste a été gazéifié, soit, par différence, 77,5 % de gaz formés, chiffre considérable.

Au point de vue des constituants liquides intéressants nous trouvons :

Dans les têtes : la volatilisation et les traitements successifs créent de nombreuses pertes, aussi le rendement en essence de pétrole est il fort difficile à calculer exactement et faible; il en restait 20 grammes après traitement des 140 grammes de têtes, ce qui représente 2,5 %. Avec des moyens plus énergiques pour condenser les parties volatiles, nous pensons qu'on pourrait atteindre 5 % à partir de l'alcool. Mais telle que, cette essence représente cependant plus de 11 % du liquide

total et 14,1 % des têtes et on ne saurait trop insister sur la valeur calorifique élevée du gaz produit.

Quant aux aldéhydes élevées et produits dérivés leur proportion est très faible au total, pour l'éthanol. Les produits en C⁴ par exemple ne forment guère que 12,5 % du liquide lourd, soit seulement 2,7 % du liquide total et 0,4 % de l'alcool. Ces chiffres doivent être doublés à peu près pour le total des produits supérieurs des portions élevées.

Interprétation théorique des observations précédentes.

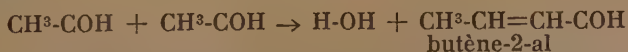
Nous venons de constater dans les gaz et les liquides précédents l'existence de corps très divers Si complexes que soient ces mélanges, la présence de leurs différents constituants est aisément explicable par les réactions suivantes.

La première réaction de l'oxyde uraneux sur l'alcool, réaction prépondérante d'ailleurs, est nous le savons une :

1) *Déshydrogénation* en aldéhyde et alcool :



2) Deux molécules de cette aldéhyde, se condensent immédiatement sur elles-mêmes avec élimination d'eau :



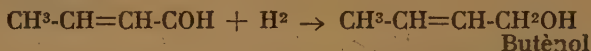
Il peut y avoir également soudure de 3 ou plusieurs molécules aldéhydiques de la même façon :



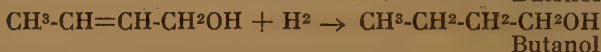
Ces réactions de *crotonisation* étaient déjà connues et attendues, ayant été mises en évidence par MM. Sa-

batier et Gaudion. Il faut expliquer maintenant la formation des alcools.

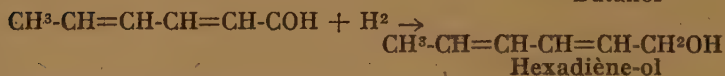
3) Ces aldéhydes sont plus ou moins complètement *hydrogénés* par l'hydrogène venant de la première réaction en alcools saturés correspondants et produits *intermédiaires*.



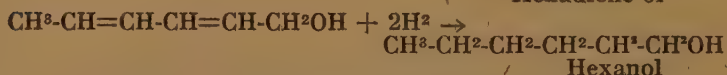
Buténol



Butanol



Hexadiène-ol

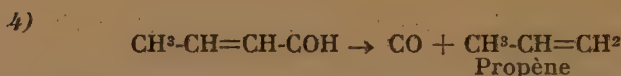


Hexanol

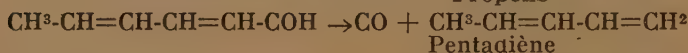
..... et ainsi de suite pour l'octatrièneol et l'octanol; pour le décatétrèneol et le décanol, etc...

Reste à expliquer la naissance des hydrocarbures divers : elle peut se produire par deux processus :

a) les aldéhydes incomplètes précédentes sont transformées en carbures sur UO^2 par *arrachement du radical carboxyle* du groupement fonctionnel aldéhydique :



Propène

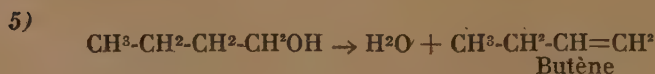


Pentadiène

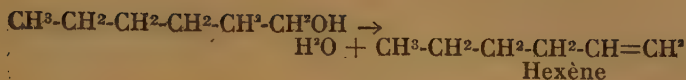
etc..

C'est là une première source de carbures incomplets pouvant atteindre une certaine condensation en carbone.

b) les alcools supérieurs formés à partir des aldéhydes de condensation se *déshydratent* en carbures éthyléniques :



Butène

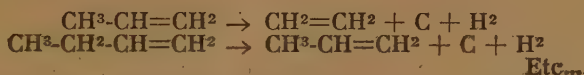


Cette déshydratation peut se produire directement sur l'éthanol en fournissant un supplément d'éthylène à celui venant de la dégradation de carbures supérieurs :

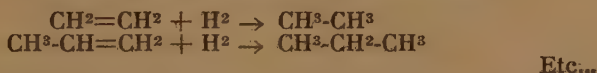


En effet ces hydrocarbures issus de la décarboxylation des aldéhydes ou de la déshydratation des alcools sont soumis à une *dégradation* en carbures éthyléniques inférieurs, carbone et hydrogène :

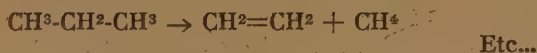
6)



Ces carbures incomplets s'hydrogèneront à leur tour en carbures saturés, dans une certaine mesure :



Enfin ces carbures saturés eux-mêmes pourront se dégrader en carbures éthyléniques inférieurs et en méthane :



Le mécanisme de cet égrènement a été souligné pour la première fois par *Haber*, qui a observé la décomposition de l'hexane, par passage dans un simple tube chauffé à 400°, en méthane et pentène :



C'est le processus du « cracking » des essences de pétrole. Nous assistons dans notre tube à un cracking (catalysé par UO^2) des hydrocarbures formés.

D'une façon générale les carbures saturés donnent à haute température, et plus facilement en présence de certains catalyseurs, des carbures incomplets et des carbures saturés moins condensés en carbone et pouvant aboutir au méthane.

On conçoit que l'on puisse obtenir par le jeu de toutes ces combinaisons tous les hydrocarbures saturés ou non, depuis les carbures liquides observés jusqu'au méthane.

En dernier lieu, il se passe dans le tube à catalyse une *réaction d'équilibre* qui prend une importance croissante avec la température :

7)



Ces diverses réactions expliquent la présence de tous les éléments que nous avons identifiés.

Dans les *gaz* : Hydrogène, anhydride carbonique, oxyde de carbone, hydrocarbures divers.

Dans les *liquides* : aldéhyde éthylique (dissous), carbures d'hydrogène saturés ou incomplets, aldéhyde crotonique et aldéhydes polyéthyléniques plus condensés en carbone, alcools saturés ou non en C⁴, C⁵, C⁸, C¹⁰.

Sur le *catalyseur* : dépôt de carbone.

Vérifications. — Pour vérifier la formation de carbures d'hydrogène par *décarboxylation des aldéhydes* nous avons dirigé des vapeurs d'aldéhyde benzoïque sur de l'oxyde uraneux à 420°. Nous avons obtenu sa décomposition, faible mais nette, en benzine et oxyde de carbone, selon l'équation :



La benzine a été identifiée dans le liquide écoulé (93 % de la benzaldéhyde initiale) par nitration en nitrobenzine.

Les gaz, à flamme nettement bleue, avaient la composition suivante;

CO ²	40,8 %
CO	56,2 %
H ²	0,8 %
Carbures	1,1 %

Il y a un fort excès de CO; le CO² vient de la décomposition de celui-ci. Nous avons donc sur UO² à 420° la réaction générale :



Vérification de l'égrènement des hydrocarbures. — Nous avons dirigé sur l'oxyde uraneux à 420° des vapeurs d'hydrocarbures de synthèse distillant entre 200° et 250°.

Nous avons recueilli à l'extrémité du tube un liquide contenant une petite proportion de carbures légers passant au-dessous de 100°, à flamme très fuligineuse et de faible densité, analogues à ceux obtenus à partir de l'éthanol. Quant aux gaz ils contenaient :

CO ²	11,7%		
CO	2,9%		
H ²	16,9%		
C ⁿ H ²ⁿ	28,0%		
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	40,4%	dont {	
		C ⁿ H ²ⁿ⁺²	8,5%
		CH ⁴	31,9%

CO² et CO proviennent de la réduction du catalyseur et de la réaction d'équilibre entre ces deux éléments.

H² vient de la déshydrogénation des carbures saturés.

Les carbures gazeux divers proviennent de la dégradation des carbures lourds soumis à la catalyse, toutes ces réactions étant favorisées par la présence d'UO².

Ce cracking, réalisé sur UO², est tout à fait comparable au cracking des carbures plus ou moins condensés en carbone formés par décarboxylation des aldéhydes ou déshydratation des alcools plus ou moins élevés et vérifie ainsi notre explication.

CHAPITRE IV

Propanols

Les réactions catalytiques précédentes de l'oxyde uraneux sur l'éthanol, déjà étudiées et prévues en dehors de la formation des hydrocarbures, n'avaient pas été étendues jusqu'ici aux homologues supérieurs. Il était intéressant de vérifier leur généralité, et même de voir si ces réactions ne prendraient pas de plus en plus d'importance avec l'allongement de la chaîne carbonée.

Nous avons donc traité tout d'abord l'alcool propylique normal.

Propanol normal



Caractéristiques moyennes du produit employé. —

Point d'ébullition : 97°

Densité à 15° : 0,806

Indice de réfraction à 20° : 1,3681

Phénomènes observés.

En dirigeant sur UO_2 des vapeurs de cet alcool nous avons obtenu, tout comme pour l'éthanol, un dégagement gazeux et nous avons recueilli un liquide. Etudions-les successivement :

Les gaz passent dans une proportion de 7 l. 500 pour 100cc., ce qui est plus faible que pour l'alcool éthylique. Ils ont une odeur différente, apparentée à celle de l'aldéhyde propylique. Leur flamme est blanche et assez fuligineuse, même après condensation des vapeurs blanches entraînées.

La composition chimique moyenne de ces gaz s'est révélée la suivante, sur un très grand nombre d'analyses :

CO ²	9,9 %
CO	3,7 %
H ²	27,0 %
C ² H ²ⁿ	18,8 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	33,0 %

Ce dernier chiffre est décomposable comme suit :

	CH ⁴	10,0 %
Homologues, en	C ³ H ⁸	23,0 %

Le complément à 100 est toujours constitué par de l'air non purgé, ainsi que nous l'avons vérifié par le rapport de O² à N², toujours constant et égal à 1/4.

Nous constatons que ce gaz est assez semblable à celui de l'éthanol :

Il y a seulement un léger fléchissement du CO², pour un accroissement du CO, une diminution nette de l'hydrogène, une diminution des carbures éthyléniques pour une augmentation considérable des carbures saturés. Il est à remarquer que la diminution d'hydrogène est liée à un accroissement des carbures saturés, ce qui est conforme aux théories émises sur leur formation pour l'éthanol. On voit que la proportion de carbures très condensés en carbone a augmenté considérablement, ce que nous attribuons à l'allongement de la chaîne. Les carbures incomplets nous ont donné après barbotage dans du brôme et fractionnement des bromures formés :

Avant 141°-peu	-Correspond au Bibromure d'éthylène
	P.E. 136° -D 2,173
141°-148°-1 volume D 1,899	— au Bibromure de propylène
148°-152°-2 —	P.E. 141°-D 1,930
	mêlé de
Après 152° et	Décomposition — Bibromure de butylène
jusqu'à 170° avec vapeurs de HBr	P.E. 165°-D 1,870

Le résidu a cristallisé en partie, indiquant la présence de carbures à plusieurs doubles liaisons éthyléniques. Les carbures incomplets du propanol sont donc également plus riches en carbone que ceux de l'éthanol.

Variation de la proportion des éléments gazeux. — Comme pour l'éthanol, la diminution d'activité du catalyseur et la réduction dégressive de celui-ci occasionnent des variations dans la composition des gaz. Voici un exemple pris au cours d'une fabrication :

	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour
CO ²	17,3%	14,3%	11,7%
CO	3,9%	2,8%	2,4%
H ²	43,1%	45,5%	40,0%
C ⁿ H ²ⁿ ...	12,3%	12,1%	15,7%
C ⁿ H ²ⁿ⁺² ..	19,0%	21,4%	26,5%
Ce dernier élément décomposable en			
CH ⁴	6,2%	10,7%	12,0%
C ³ H ⁸	12,8%	10,7%	14,5%

Nous avons pris là un exemple typique car nous avons constaté pour le propanol des variations très considérables dans les proportions gazeuses. Ainsi les chiffres extrêmes ont été, pour CO² de 33,2 %, à 4,2 % pour CO de 7,6 % à 2,3 %, pour H² de 57,5 % à 2,6 %, pour CⁿH²ⁿ de 8,2 % à 27,7 % et enfin pour CⁿH²ⁿ⁺² de 19,0 % à 54,5 % (dont 46,7 % d'homologues supérieurs). Les chiffres élevés de carbures saturés correspondent aux chiffres faibles d'hydrogène. Seuls les chiffres de CO² décroissent régulièrement avec l'usure du catalyseur. Il est impossible de donner de règle fixe pour la variation des autres éléments, car les menues variations de température et de vitesse d'écoulement masquent les observations relatives à la réaction elle-même.

On conçoit que le *pouvoir calorifique* de tels gaz soit fort variable; mais il atteint souvent des chiffres très élevés et on peut en fixer la moyenne entre 14.000 et 15.000 calories au mètre cube, ce chiffre étant susceptible d'être largement dépassé.

En résumé les gaz produits par le propanol sur UO^2 sont très riches en carbures saturés ou non, très condensés en carbone le reste étant constitué par de l'hydrogène et par le couple CO et CO^2 .

Liquides.

Aspect, odeur. — Ils s'écoulent toujours sous forme d'une huile jaune homogène fluorescente en vert, plus ou moins colorée selon l'usure du catalyseur et d'une odeur assez désagréable analogue à celle des gaz et où domine celle de l'aldéhyde propylique. Ce liquide surnage une plus ou moins grande quantité d'eau, mais toujours inférieure et de beaucoup à la quantité de liquide passé.

Propriétés physiques. — Cette huile a une densité variant dans d'assez fortes proportions (de 0,779 à 0,820) et dont la moyenne est de 0,802. Ceci paraît être anormal, la densité moyenne du produit correspondant pour l'éthanol étant de 0,820. Mais il faut tenir compte des hydrocarbures liquides condensés dans une proportion plus considérable que pour l'éthanol et qui abaissent la densité du liquide obtenu.

Importance de la production. — Le rendement en liquide catalysé vis-à-vis du propanol utilisé est encore supérieur à celui constaté pour l'éthanol. En effet nous observons une moyenne de 79,57 %, soit près des $4/5$. Les variations sont assez peu importantes, les chiffres extrêmes observés dans les moyennes de chaque catalyse étant 70,5 % et 86,0 %.

La production en cours de catalyse suit une marche ascendante, tout comme pour l'éthanol. Ainsi :

1° jour		67,0 %
2° jour		69,5 %
3° jour		75,0 %
4° jour		77,0 %
5° jour		82,5 %

Cela tient toujours à ce que la proportion d'alcool écoulé non transformé est de plus en plus considérable avec la diminution d'activité du catalyseur.

Traitement des liquides. — Nous décantons et rejetons d'abord l'eau qu'ils surnagent. Nous les distillons dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux et nous observons les points d'ébullition suivants :

Début : 35° à 40° : vapeurs très difficilement condensables.

Avant 92°. — Liquide léger, incolore, très volatil et odorant (aldéhyde propylique et hydrocarbures) surnageant souvent une certaine quantité d'eau.

92°-100°. — Liquide très peu coloré en jaune qui se sépare d'une couche d'eau que l'on isole par décantation avant de continuer la distillation. Plus fréquemment cette séparation ne se produit que dans le flacon récepteur; on décante alors l'eau facilement.

Après 100°. — Résidu très coloré, en rouge fluorescent en vert, identique d'aspect à celui obtenu pour l'éthanol bien que moins coloré et en proportion beaucoup plus importante. L'eau séparée ne contient que les produits précédents en faible dissolution.

On peut pousser ce fractionnement par une nouvelle distillation de chaque portion séparément.

Produits de têtes. — Après décantation de l'eau s'il y a lieu on fait subir aux liquides en question le même traitement que pour les têtes de l'éthanol : lavages à

l'eau jusqu'à ce que le liquide ne lui cède plus rien, au bisulfite de soude et à l'ammoniaque à deux reprises, à l'eau (on s'assure que le réactif de Caro ne rougit plus), puis après séchage soigné sur Ca Cl^2 fondu, traitement par du sodium métallique jusqu'à élimination des dernières traces d'alcool restantes. Il faut employer pour les premiers lavages une quantité importante d'eau pour éliminer totalement le propanal qui bout à 48°-49° et qui forme la majeure partie du liquide léger. Dans tous ces traitements il faudra prendre soin d'éviter dans la mesure du possible les pertes dues à la volatilité des têtes, car elle peuvent être considérables.

Le liquide ayant résisté à ces nombreuses opérations est incolore et possède une odeur carburée analogue à celle de l'éther de pétrole (1). Il n'est en effet composé que de carbures. Il brûle avec une flamme extrêmement fuligineuse et en laissant un dépôt de suie dans la capsule ou l'on a effectué la combustion. Il n'est pas saturé entièrement puisqu'il décolore l'eau de brome et est absorbé partiellement avec échauffement par l'acide sulfurique concentré; le résidu de cette attaque est parfaitement paraffinique. Un fractionnement soigné de ces hydrocarbures nous a donné :

Tempé- ratures	Densités	Correspondances		
60°-80°	0,683	Hexane	P.E. 69°	D. 0,6681
		Hexène	68°-70°	0,6849
80°-110°	0,694	Heptane	98°,5	0,688
		Heptène	95°-100°	0,725
110°-130°	0,729	Octane	125°,8	0,704
		Octène	122°-123°	0,722
Après 130°		Hydrocarbures plus élevés mêlés d'alcool et de produits supérieurs.		

(1) Mailhe et Renaudie, C., R., 4, 186, (1928), p. 238.

Les portions les plus élevées sont donc encore souillées d'alcool élevant la densité, montrant ainsi la difficulté de s'en débarrasser totalement.

Nous avons donc affaire à un mélange de carbures saturés et non saturés, ces derniers dans la proportion moyenne de 60 %, tout à fait analogue au mélange constitué par les éthers et essences de pétroles américains de Pensylvanie.

Produits moyens. — Ils sont composés de propanol non transformé, chargé d'aldéhyde et aussi de quelques produits supérieurs mal séparés par la rectification. Après décantation de l'eau, nous les repassons sur UO_2 , puis les rectifions, et ainsi de suite, jusqu'à n'avoir plus qu'une quantité de liquide moyen insuffisant pour une catalyse; l'alcool est alors presque intégralement transformé en eau, aldéhyde, carbures liquides, produits lourds divers et gaz.

Produits lourds. — Le fractionnement soigné des liquides distillant au-dessus de 100° nous donne les chiffres suivants :

Fractions	Volumes	Densité à 15°	Indice de réfraction à 20°	Indice diode
Avant 105°	31cc.	0,8114	1,3940	7
105° - 110°	29	0,8119	1,3952	
110° - 115°	6	0,8143	1,3988	
115° - 125°	7	0,8167	1,4034	18,8
125° - 135°	8	0,8196	1,4079	
135° - 145°	9	0,8250	1,4165	
145° - 155°	21	0,8279	1,4213	21,6
155° - 165°	20	0,8322	1,4252	
165° - 175°	4	0,8427	1,4322	
175° - 185°	8	0,8479	1,4362	24,4
185° - 195°	8	0,8570	1,4437	
195° - 210°	7	0,8735	1,4540	

Ces diverses fractions absorbent du brôme; mais elles possèdent des indices d'iode nettement plus faibles que ceux des produits de l'éthanol : l'hydrogénation a donc été plus intense. Elles ne présentent que peu ou pas la réaction aldéhydique de Caro; jamais elles n'ont donné de combinaison bisulfite ou réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Par contre, elles sont très fortement éthérifiables par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle.

Nous observons deux maximums de volumes caractéristiques.

Le premier à 145°-155° correspond à un *méthyl-2-pentanol* provenant de l'hydrogénation du méthyl-2-pentène-2-al (P. E. 136°-137° D :0,8577, Beilstein) aldéhyde de condensation crotonique de deux molécules de propanal. Nous avons pu en faire l'éther acétique. Voici les constantes des produits obtenus :

	P.E.	D. à 15°	nD à 20°
Méthylpentanol	145°-155°	0,8279	1,4213
— (Beilstein)	148°	0,823 à 25°	1,4182
Acétate obtenu	160°-165°	0,869	1,4356
— (Beilstein)	162°	0,871	

Le deuxième maximum à 185° correspond de même à un diméthyl-2-4-heptanol, non encore signalé, dont nous avons pu faire l'éther acétique :

	P.E.	D. à 15°	nD à 20°
Diméthylheptanol	185°	0,852	1,440
Acétate de —	195°	0,8647	1,465

Le résidu est constitué par une huile rougeâtre et visqueuse formée de produits plus condensés.

Ainsi que le montre l'absence presque complète d'aldéhydes primitifs ces produits sont presque totalement hydrogénés. Nous avons cependant parfait leur saturation sur nickel réduit, à 200°, en courant d'hydrogène, et nous avons obtenu :

Fractions	Avant hydrogénéation		Après hydrogénéation	
	D 15°	nD 20°	D 15°	nD 20°
145°-155°	0,8279	1,4213	0,8240	1,4193
175°-185°	0,8779	1,4362		
185°-195°	0,8570	1,4437	0,8490	1,4370

Nous voyons donc que le propanol nous fournit du premier coup les alcools en $(C^3)^2$, en $(C^3)^3$... venant de l'hydrogénation des produits de crotonisation correspondants et presque entièrement exempts de ces produits aldéhydiques et des produits d'hydrogénation intermédiaires.

En résumé, les liquides de catalyse du propanol contiennent :

Dans les *têtes* de l'aldéhyde propylique et des carbures liquides contenant une proportion de 60 % de non saturés.

Dans les *fractions moyennes* de l'alcool, non transformé, souillé des produits précédents et suivants.

Dans les *fractions lourdes*, des alcools ramifiés presque entièrement saturés, venant de l'hydrogénation des aldéhydes de condensation correspondantes.

Rendements. — Les rendements moyens sont encore faibles et difficilement estimables, à cause de la volatilité des têtes. En produits bruts, nous avons eu :

Pour 2000cc. d'alcool < soit 1612gr.	Produit léger brut : 380cc. 320gr.	
		soit 19,9 %
	Produit lourd brut : 208cc. 175gr.	soit 10,9 %
	au total.	30,8 %

La proportion d'alcool gazéifié n'a donc été pour le propanol que de la différence, soit : 69,2 %.

Le mélange des produits lourds est trop complexe pour songer à y calculer les rendements en chacun des corps identifiés; nous nous contenterons donc du

rendement en produits bruts qui est assez significatif à ce sujet.

Le seul rendement présentant un intérêt est celui en carbures légers isolables. Sur les 320 grammes de têtes nous avons retiré 70 grammes de carbures d'hydrogène liquides débarrassés des aldéhyde et alcool qui les souillaient : ceci représente 4,5 % de l'alcool initial chiffre nettement inférieur à la réalité étant donnée la considérable volatilité des têtes et les pertes importantes causées par le traitement au sodium.

Interprétation théorique.

La formation des produits précédents au cours de la catalyse du propanol normal s'explique par un système de réactions en tous points semblable à celui de la catalyse de l'éthanol :

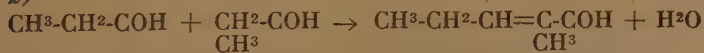
Tout d'abord *déshydrogénation* du propanol en propanal :

1)

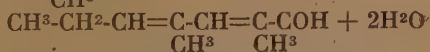
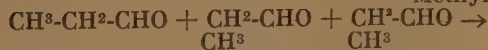


Puis *crotonisation* du propanal, la réaction ayant, comme toujours, lieu sur l'atome de carbone voisin de celui portant le radical fonctionnel, qu'il y ait 2,3..., n molécules.

2)



Méthyl-2-pentène-2-al

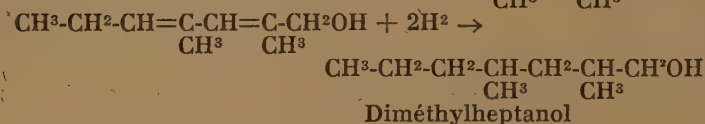
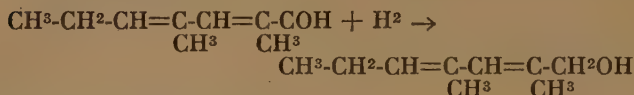
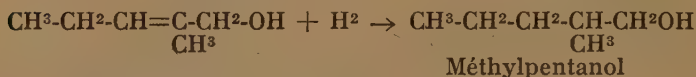
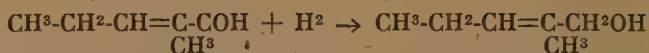


Diméthyl-2-4-heptadiène-2-4-al

et de même pour un plus grand nombre de molécules.

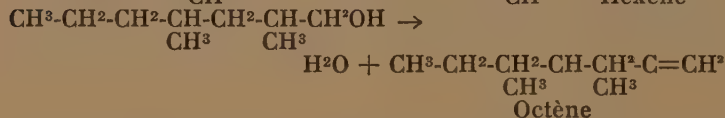
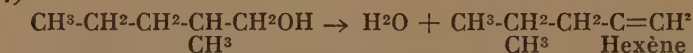
Hydrogénation de ces aldéhydes incomplètes en alcools correspondants, avec les stades intermédiaires, par l'hydrogène de la réaction aldéhydique :

3)



Déshydratation de ces alcools en carbures éthyléniques et eau.

4)



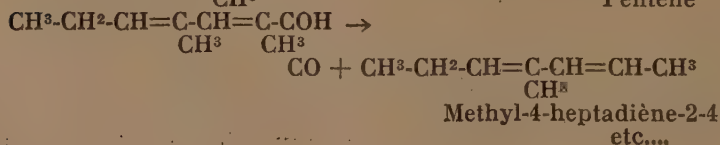
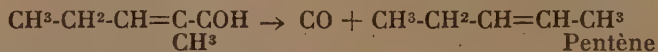
Cette déshydratation porte également sur le propanol initial :



On retrouve en effet une forte quantité de propylène dans les gaz.

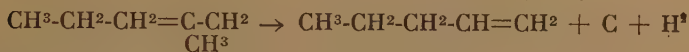
La *décarboxylation* des aldéhydes de condensation formées (à l'état naissant puisque nous ne les avons pas isolées pour le propanol) constitue une autre source simultanée de carbures incomplets.

5)



Ces carbures incomplets de diversés origines se *dégradent* puis s'hydrogènent partiellement avec l'hydrogène provenant de cette dégradation en carbures, saturés ou non, de moindre condensation en carbone :

6)



puis



etc...

En outre il se produit la décomposition classique de l'oxyde de carbone avec réversibilité selon la température :

7)



La présence de tous les produits identifiés est ainsi expliquée dans les *gaz* : CO^2 , CO , H^2 , hydrocarbures saturés ou non; dans les *liquides* : hydrocarbures condensables, propanal, alcools élevés.

Sur le *catalyseur* : dépôt de carbone.

Conclusion. — Les réactions de l'oxyde uraneux sur le propanol sont donc, sensiblement identiques à celles observées sur l'éthanol : déshydrogénation, et hydrogénation, déshydratation, décarboxylation, condensation et dégradation. Toutefois l'hydrogénation des produits lourds a été beaucoup plus complète, peut être en raison du peu d'étendue de leurs points d'ébullition (2 maximums de 100° à 210° au lieu de 4 de 90° à 260° pour l'éthanol). De plus l'allongement de la chaîne carbonée a facilité la formation des hydrocarbures liquides que l'on rencontre en quantité beaucoup plus considérable.

Isopropanol



Cet alcool secondaire sort du cadre de notre travail; nous l'avons néanmoins étudié sommairement pour examiner ce que donnerait sur l'oxyde uraneux un radical alcoolique soudé à un carbone secondaire, par comparaison avec l'alcool primaire correspondant.

Observations. — 500cc. d'alcool isopropylique possédant les constantes suivantes :

P.E.	85°
D ^{15°}	0,791

nous ont fourni par

passage sur UO² :

Des gaz, se dégageant à la vitesse assez considérable de 7,5 litres à l'heure et possédant la composition moyenne suivante :

CO ²	9,5 %
CO	2,6 %
H ²	11,3 %
C ⁿ H ²ⁿ	57,9 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	9,2 %
(dont un quart de méthane)	

Vis-à-vis des gaz que nous avons étudié précédemment, ceux-ci renferment une énorme proportion de carbures incomplets; les bromures obtenus par barbotage de ces gaz dans du brôme nous ont donné au fractionnement :

Avant 135°	6cc.	Correspond au Bibromure d'éthylène
135°-150°	44cc.	D=1,937 — Bibromure de propylène
150°-155°	7cc.	D=1,930 Décomposition avec vapeurs de H Br
Après 155°	Très peu	— — —

Ces carbures incomplets contiennent donc près de 80 % de propylène.

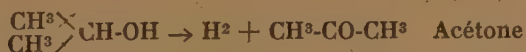
Des *liquides*, presque incolores, en dehors d'une légère teinte jaune et d'une faible fluorescence verte, d'odeur spéciale, de densité moyenne 0,810, dans la proportion de 58 % de l'alcool initial au cours d'une seule catalyse, ce qui suppose une gazéification assez intense. Ils ne donnent pas la réaction aldéhydique. Nous en avons séparé par fractionnement :

Avant 78° : des *têtes*, donnant de l'iodoforme par l'iode et la soude, et la réaction cétonique au réactif de Kutcherow. Elles sont composées en majeure partie d'acétone. Nous n'y avons pas identifié de carbures condensables.

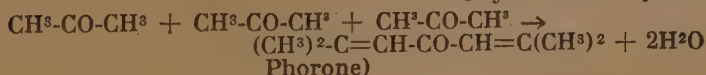
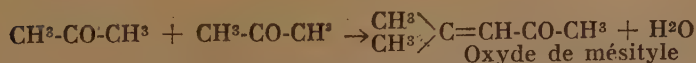
De 78° à 90° une *fraction moyenne* d'alcool non transformé.

Au-dessus de 90° des *produits lourds*, séparés d'une certaine quantité d'eau, ayant encore la réaction cétonique et absorbant du brôme. Nous avons affaire à des cétones éthyléniques de condensation, d'odeur caractéristique (oxyde de mésityle, phorone). Ces premiers résultats nous permettent de reconstituer ainsi la réaction de l'alcool isopropylique sur UO^2 :

1) *Déshydrogénation* de l'alcool en cétone :



2) *Condensation* de deux ou plusieurs molécules d'acétone :



Mais contrairement à ce qui se produit pour les aldéhydes, ces cétones ne peuvent perdre leur CO sans rupture de la chaîne, et nous n'assistons qu'à la formation de propylène par *déshydratation* directe de l'alcool.



Conclusions. — Ces essais sommaires nous permettent de conclure que les produits de déshydrogénation de l'alcool isopropylique se condensent en composés non saturés de fonction cétonique; mais cette condensation, identique à celle des aldéhydes pour les alcools primaires, paraît se faire dans une mesure plus faible. La décarboxylation des cétones de condensation formées étant impossible sans rupture de la chaîne nous nous expliquons l'absence d'hydrocarbures liquides. La réaction dominante est une simple déshydratation de l'alcool initial en propylène.

CHAPITRE V

Butanols

Nous avons étudié le butanol normal en chaîne longue pour continuer la vérification de la généralité des réactions catalytiques de UO_2 sur les alcools primaires et observer les conséquences de l'allongement de la chaîne carbonée.

Butanol normal



Caractéristiques du produit employé.

Point d'ébullition.....	P.E. 760 : 117°
Densité	D^{20} 0,809
Indice de réfraction	nD^{20} : 1,399

Phénomènes observés.

Comme dans les essais précédents, en dirigeant sur UO_2 des vapeurs de butanol normal, nous observons :

Un *dégagement gazeux* de 3 l. 5 à 4 l. pour 100cc. d'alcool écoulé (à raison de 80cc. en une heure), chiffre nettement inférieur aux précédents. L'odeur dominante est différente et caractéristique des produits butyliques. La flamme est très fuligineuse, même après condensation des vapeurs entraînées.

La composition moyenne est la suivante :

CO_2	12,2 %
CO	4,2 %
H_2	35,0 %
C^nH^{2n}	14,2 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	34,2 %

On voit que la proportion des carbures saturés a augmenté vis-à-vis des carbures éthyléniques. Ces carbures saturés renferment peu de méthane pour une

forte proportion de carbures plus élevés; ils contiennent couramment les $\frac{3}{4}$ de carbures élevés calculés en C^3H^8 . En moyenne on peut compter les $\frac{2}{3}$ de carbures condensés pour $\frac{1}{3}$ de méthane.

Les carbures éthyléniques nous ont fourni les bromures suivants par barbotage dans du brôme.

Avant 137°	$\frac{1}{2}$ volume	Correspondant au Bibromure d'éthylène
		P.E. 131°,6 D : 0,173
137°-147°	1 vol.	D : 2,006 — au Bibromure propylène
		P.E. 141° D : 1,930
147°-155°	1 vol $\frac{1}{2}$	} — au Bibromure de butylène
155°-163°	2 vol.	
163°-170°	3 vol.	
		P.E. 165° D : 1,870
Après 170°	Décomposition avec vapeurs de HBr.	

Il y a donc dans ces carbures un peu d'éthylène, du propylène et beaucoup de butylène. Ce dernier provient surtout de la déshydratation directe du butanol sur UO^2 . La condensation en carbone des hydrocarbures gazeux saturés ou non a donc augmenté avec celle de l'alcool employé.

Les autres éléments se tiennent sensiblement dans les mêmes valeurs.

Variations de la composition des gaz. — Ces variations sont capricieuses; le seul fait absolument régulier est la diminution du CO^2 au cours de la catalyse, au fur et à mesure de la réduction de l'oxyde. Nous présentons néanmoins un exemple de ces variations :

	Sur catalyseur neuf	Sur catalyseur usé
CO^2	11,0 %	4,9 %
CO	5,8 %	9,5 %
H^2	16,8 %	28,5 %
C^2H^{2a}	30,6 %	35,3 %
C^2H^{2a+2}	35,8 %	21,3 %

Ici encore les forts pourcentages d'hydrogène correspondent très logiquement à de faibles proportions de carbures saturés et inversement.

Donc, les gaz produits par passage du butanol sur UO_2 sont très riches en carbure, saturés principalement, le reste étant constitué comme d'ordinaire par de l'hydrogène et le couple CO_2 -CO.

Avant de passer à l'étude des liquides nous allons exposer des essais que nous avons entrepris pour essayer de condenser les *vapeurs lourdes intermédiaires* entre les gaz et les liquides.

1) Nous avons fait passer les gaz un certain temps sur du *charbon activé* contenu dans un tube en U, plongé dans un récipient plein d'eau froide. Le charbon saturé (ce que nous avons vérifié par des analyses de gaz avant et après passage) a une très forte odeur carburée. Les chiffres suivants donnent une idée de l'absorption des éléments :

	Avant charbon activé : Fulgineuse	Après charbon activé : Bleue ou livide
Flamme :		
CO_2	10,3%	0,0%
CO	5,4%	17,6%
H_2	38,3%	79,9%
C^2H^{2n}	15,7%	0,0%
$\text{C}^2\text{H}^{2m+2}$	28,5%	0,4%

Si nous avons pu deviner ainsi les éléments absorbés, nous n'avons pu par contre les recueillir :

ni en chauffant le charbon activé dans un tube métallique suivi d'un réfrigérant énergique et d'un récipient refroidi à la glace et en envoyant un courant de vapeur d'eau pour déplacer les produits cherchés.

ni en remplaçant dans le dispositif ci-dessus le courant de vapeur par un courant d'anhydride carbonique :

Les produits libérés du charbon actif sont trop volatils pour être condensés par ces moyens.

2) Nous avons alors cherché un moyen de condensation plus puissant : nous avons dirigé les vapeurs dégagées dans un tube spécial, (du modèle de celui

employé par M. Sainte-Claire Deville pour le dosage du benzol dans le gaz d'éclairage), plongé dans un mélange de *neige carbonique et d'acétone* atteignant la température de -72° . Nous avons disposé avant ce tube un condenseur à chocs pour arrêter les particules liquides entraînées.

Nous avons recueilli ainsi en peu de temps 30cc. d'un liquide extrêmement volatil et odorant. Un fractionnement très rapide, opéré en recueillant les distillats dans un mélange glace et sel, nous a donné :

- Avant 18° .. Vapeurs incondensables.
- 18° - 25° .. Produit condensable brûlant avec une flamme plus éclairante.
- 25° - 36° .. Produit condensable brûlant avec une flamme peu éclairante.

Point sec à 36°

Toutes ces fractions ont une odeur carburée. Il ne peut être question d'en prendre les constantes physiques, le liquide étant de suite évaporé à température ambiante.

Les points d'ébullition nous indiquent que nous avons affaire à un mélange de butane (-2°) et butène (-5°) dans les têtes incondensables de pentane (P. E. 36°) et de pentène (P. E. 39° - 40°) dans les distillats. Les carbures plus légers étaient gazeux, les autres avaient été condensés avant le tube Sainte-Claire Deville.

Cet essai constitue une vérification expérimentale de plus de la présence d'hydrocarbures gazeux, saturés ou non, très condensés en carbone, dans les gaz dégagés.

Liquides obtenus. — Aspect. — Odeur. — Ils présentent le même aspect que les précédents : couleur jaune, fluorescence verte, intensité de coloration variant avec la proportion d'alcool non transformé qu'ils contiennent, odeur spéciale propre aux produits

du butanol.

Ces liquides surnagent une certaine quantité d'eau.

Leur densité moyenne oscille autour de 0,815.

Importance de la production. — Le liquide recueilli forme en moyenne 87 % du butanol employé. Nous avons, comme toujours, observé de fortes irrégularités et les moyennes extrêmes ont été de 62,6 % à 92,0 %. Comme d'ordinaire la proportion de liquide écoulé augmente avec la durée de l'opération, l'alcool passant à la fin en majeure partie non transformé. Voici un exemple de variations en cours de fabrication :

1 ^{er} jour		53,0%	Peu de portions moyennes à la distillation. Jaune foncé.
2 ^e jour		74,6%	Jaune moins foncé.
3 ^e jour		75,0%	Encore moins jaune.
4 ^e jour		88,3%	Très pâle, beaucoup de portions moyennes à la distillation.
Moyenne		70,5%	

Traitement du liquide. — Nous décantons d'abord l'eau que surnage le liquide, puis nous le distillons dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux et séparons ainsi les fractions suivantes :

Jusqu'à 110° : Ecoulement régulier de liquide léger très volatil et difficilement condensable au début, se séparant d'une couche aqueuse.
 De 110° à 125° : Alcool non transformé mêlé d'aldéhyde à repasser sur UO².
 Au-dessus de 125° : Résidu rouge, très fluorescent en vert, identique d'aspect aux produits lourds de l'éthanol et du propanol quoique moins coloré et d'odeur propre au butanol.

On peut obtenir un fractionnement plus soigné en renouvelant la distillation sur les trois fractions précédentes.

Produits de têtes. — On les décante de l'eau qu'ils surnagent. On les soumet au traitement habituel pour les débarrasser de l'alcool et de l'aldéhyde qui mas-

quent les autres corps : lavages à l'eau, au bisulfite de sodium, à l'ammoniaque, à l'eau, séchage sur Ca Cl_2 , puis traitement par du sodium métallique. Il faut employer pour les premiers lavages une quantité d'eau *très* considérable, le butanol n'étant soluble que dans 11 parties d'eau et l'aldéhyde butylique dans 27 parties seulement. Or ce dernier qui bout à 75° se trouve en proportion considérable dans ces têtes. Il y a naturellement des pertes considérables et bien difficiles à éviter par volatilisation et par action du sodium; ce dernier produit des magmas englobant les liquides qu'il devient à peu près impossible d'extraire.

Le liquide résiduel, incolore, très mobile, est un mélange de carbures à odeur nette d'essence de pétrole; sa combustion se fait avec une flamme très fuligineuse et laisse un important dépôt de carbone sur la capsule où on l'a effectuée. Une partie de ces carbures possède des doubles liaisons éthyléniques car ils décolorent l'eau de brôme et sont absorbés partiellement avec dégagement de chaleur par l'acide sulfurique concentré. Le résidu est inerte chimiquement.

Le fractionnement, après plusieurs traitements au sodium, (car au début nous n'avions pas chassé tout l'alcool résiduel) a donné :

Fractions	Densités mesurées	Indices de réfraction	Correspondant à :			
			P.E.	Densité	nD.	
	D ^{17°}	nD ^{18°}				
Avant 80°	0,670	1,3873	Hexane	69°	0,6681	
80°-95°	0,6875	1,4019	Hexène	68°-70°	0,6841	1,3955
95°-100°	0,6878	1,4068	Heptane	98,5°	0,688	1,3879
100°-105°	0,7101	1,4091	Heptène	95°-100°	0,725	1,4113
105°-110°	0,7158	1,4112	Octane	125°8	0,7042	1,3979
110°-115°	0,7225	1,4148	Octène	125°	0,7217	1,4139
115°-120°	0,7292	1,4187				
120°-125°	0,7380	1,4221	Carbures plus condensés			

Ces chiffres sont donc encore plus nets et caractéristiques que ceux du propanol et surtout de l'éthanol,

où la faible quantité de carbures obtenus rendait les déterminations plus délicates. Les densités et indices des diverses fractions correspondent parfaitement à un mélange de carbures en C⁶, C⁷, C⁸, etc...

Nous avons recherché la proportion de carbures non saturés dans chacune de ces fractions. Nous les avons traitées successivement par quatre volumes de sulfate diméthylque enlevant le gros des carbures incomplets, puis nous avons parachevé cette absorption par de l'acide sulfurique à 66° B°. Nous avons ainsi obtenu :

Fractions	Proportions de carbures	
	non saturés	saturés
Avant 95°	62%	38%
95°-105°	54%	46%
105°-115°	60%	40%
115°-120°	60%	40%
120°-125°	58%	42%
125°-130°	64%	36%
130°-135°	72%	28%
135°-145°	86%	14%
Moyennes	64,5%	35,5%

Les portions supérieures contiennent certainement encore des impuretés (alcools, aldéhydes élevés) car la proportion de non saturés y est anormale. Les éthyléniques ont fourni avec l'acide sulfurique des polymères : probablement du tri-hexène, triheptène, visqueux, de densité moyenne 0,827 et d'indice 1,46.

Les carbures paraffiniques ayant résisté à SO⁴H² ont une densité moyenne de 0,708 à 15° et un indice de réfraction de 1,3973 ce qui correspond bien à un mélange de : hexane, heptane, octane et carbures plus élevés (1).

(1) Mailhe et Renaudie, C., R., 26, 185, (1927), p. 1598.

Produits moyens. — Ils sont constitués par du butanol non transformé, souillé des produits précédents et suivants. Nous les repassons sur UO_2 pour en continuer la transformation jusqu'à épuisement.

Produits lourds — Leur fractionnement soigné nous a permis de noter les caractéristiques suivantes :

Fractions	Volumes	Densités à 20°	Indices de réfraction à 22°	Indices d'iode
Avant 125°	15cc.	0,8119	1,4046	
125°-130°	15	0,8132	1,4054	6,2
130°-135°	12	0,8160	1,4062	
135°-140°	27	0,8188	1,4074	
140°-145°	35	0,8206	1,4096	13,6
145°-150°	45	0,8230	1,4100	
150°-155°	47	0,8250	1,4124	
155°-160°	43	0,8310	1,4127	
160°-165°	40	0,8470	1,4165	30,4
165°-170°	39	0,8530	1,4196	
170°-175°	32	0,8532	1,4235	
175°-180°	17	0,8553	1,4284	
180°-185°	4	0,8556	1,4313	
185°-190°	3	0,8574	1,4350	58
190°-195°	6	0,8595	1,4370	
195°-200°	20	0,8595	1,4385	
200°-205°	17	0,8605	1,4399	
205°-210°	24	0,8645	1,4405	
210°-215°	27	0,8648	1,4413	
215°-220°	48	0,8680	1,4424	72
220°-225°	44	0,8715	1,4433	
225°-230°	39	0,8782	1,4452	
230°-235°	22	0,8873	1,4489	
235°-240°	12	0,8947	1,4556	
240°-245°	10	0,8990	1,4571	
245°-250°	2	0,9047	1,4605	
250°-255°	2	0,9081		
255°-260°	1	0,9100		
Après 260°		0,9592		

Nous constatons immédiatement deux maximums de volume bien nets. Le premier assez étendu va de 140° à 170, le second, plus resserré de 220° à 230°.

Premier maximum. — Son étude s'est avérée fort délicate. En effet, si nous avons pu facilement caractériser l'alcool correspondant à l'aldéhyde de condensation de deux molécules de butanal, distillant vers 165°, sa présence n'expliquait pas l'étendue du maximum jusqu'au dessous de 140°.

La présence de l'alcool est très nette : la fraction est acétylable dans une proportion de plus de 60 %. L'aldéhyde de condensation dont il provient n'a pu être isolée ni caractérisée, la réaction de Caro, la combinaison bisulfite et la réduction du nitrate d'argent ammoniacal ayant toujours donné des résultats négatifs. Donc l'éthyl-2-hexène-2-al, stade intermédiaire a été complètement hydrogénée en alcool plus ou moins saturé. En effet la formule brute déduite de la composition centésimale :

C	74,8 %
H	12,3 %
O	12,9 %

...et de la masse moléculaire cryoscopique : 122 (au lieu de 130 pour l'octanol), s'est révélée égale à



Cette fraction contient donc de l'éthyl-2-hexanol mêlé d'éthylhexénol.

Comme expliquer l'abaissement du maximum jusque vers 140°? La portion 135°-155° dirigée sur de l'alumine à 350°-400° nous a donné le fractionnement suivant :

Avant 125°	Densité à 15°	0,750
125°-135°		0,771
135°-145°		0,7822
145°-155°		0,7993
Après 155°		0,826

Les fractions antérieures à 135° semblent correspondre à un octène provenant de la déshydratation de

l'éthylhexanol, confirmant ainsi l'existence de ce dernier. Elles sont également chargées de carbures plus légers provenant de la décomposition de cet octène.

Leur densité est élevée par la présence d'alcool non transformé et qu'un fractionnement est impuissant à éliminer totalement. La fraction 135°-145° de densité 0,782 à 15° correspond à l'éther-oxyde de butyle qui bout à 141° et dont la densité est de 0,768. Ce corps a d'ailleurs une odeur caractéristique et il a peu d'affinités chimiques. Il est toujours souillé d'un peu d'alcool non transformé. Les dernières fractions sont constituées d'éthylhexanol non déshydraté et mêlées d'un peu d'oxyde de butyle qui ne subit sur Al_2O_3 aucune transformation.

L'étendue du maximum 140°-170° est donc expliquée : il est composé de deux parties qui semblent confondues en raison des points d'ébullition voisins :

L'une renfermant surtout de l'oxyde de butyle, (C^4H^9) ^2O .

L'autre contenant de l'éthylhexanol, mêlé d'éthylhexénol.

Nous avons soumis cette seconde fraction à une hydrogénation sur nickel pour en parfaire la saturation. Nous avons obtenu un produit incolore répondant aux caractéristiques suivantes que l'on peut admettre pour l'éthyl-2-hexanol, non encore signalé, acétylable en un éther dont voici les caractéristiques :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Ethylhexanol	168°	0,8168	1,4090
Acétate	175°	0,8473	1,4150

Second maximum. — Il est acétylable mais moins saturé que le premier ainsi que le montre l'indice d'iode. Sa masse moléculaire cryoscopique : 180 (au lieu de 186 pour le dodécanol) et sa composition centésimale :

C	78,8 %
H	12,0 %
O	9,2 %

nous permettent de conclure à la formule brute



Comme ce produit ne présente plus la réaction aldéhydique nous avons donc seulement affaire à un mélange de *Diéthyl-2-4-octadiène-2-4-ol* et de *diéthyl-octanol*. Cette fraction hydrogénée à fond sur nickel nous a donné un produit alcoolique entièrement composé de diéthyl-2-4-octanol, corps non signalé, dont nous avons pu faire l'éther acétique :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Diéthyl-octanol	210°	0,8372	1,4235
Diéthyl-octanolacétate .	220°	0,8635	1,4375

Conclusions. — Le butanol réagit donc sur UO_2 de même façon que ses homologues inférieurs. Toutefois la déshydratation a lieu également sur deux molécules d'alcool pour donner l'éther-oxyde, ce que nous n'avions encore observé sur aucun alcool.

Rendements. — C'est le butanol qui nous a donné les meilleurs rendements pour les divers produits et ceci est fort compréhensible, en raison de l'allongement de la chaîne, qui permet mieux la formation de carbures liquides et d'aldéhydes de condensation élevée. Par contre, naturellement, la production gazeuse a été bien plus faible.

En fait :

2000cc. d'alcool ont donné < soit 1618gr.	Produits légers 382gr. : 525cc.
	soit 23,6 %
	Produits lourds 440gr. : 525cc.
	soit 27,2 %

An total..... 50,8 %

La gazéification n'a donc porté que sur 49,2 %.

Le rendement en carbures légers qui nous intéresse particulièrement est plus important; nous avons obtenu près de 100 grammes de carbures légers exempts d'aldéhyde, ce qui représente 6 % de l'alcool initial, abstraction faite des pertes par purification.

Essais d'amélioration des rendements. — Les rendements en produits divers étant relativement faibles, à notre avis, aux dépens de la production gazeuse, nous avons essayé de les améliorer, ainsi que nous l'avons déjà signalé antérieurement. Nous avons pris pour ces essais le butanol qui, nous venons de le voir, nous a donné les meilleurs résultats en marche normale.

La température étant le résultat d'un compromis entre une réaction insuffisante et une usure trop rapide du catalyseur, nous ne pouvions agir sur elle.

Nous nous sommes rabattus tout d'abord sur la *répartition du catalyseur*. Dans toutes les expériences précédentes le catalyseur pulvérulent était réparti en traînée sur la partie inférieure du tube, ainsi que l'on procède ordinairement dans les catalyses de laboratoire.

La réaction de contact étant, par sa définition même, fonction de la surface du catalyseur, nous avons songé que la traînée pulvérulente offrait, étant donnée la grande densité de l'oxyde uraneux, une certaine imperméabilité aux vapeurs d'alcool et par suite que seule la surface de la traînée était active. Nous avons donc cherché à placer le catalyseur sur un support offrant à la fois une grande surface et une bonne perméabilité.

Nous nous sommes arrêtés d'abord à l'amiante :

L'amiante uranée est obtenue en faisant digérer de l'amiante cardée dans une solution bouillante de nitrate d'urane, puis en l'essorant, la séchant et la calcinant.

L'alcool dirigé sur ce catalyseur est passé presque inaltéré dans la proportion de 83 % dès le début, surnageant très peu d'eau. Le reste a été transformé en gaz dont la composition est la suivante :

CO ²	3,3 %
CO	2,8 %
H ²	1,4 %
C ⁿ H ²ⁿ	41,3 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	12,1 %

Le complément à 100 % est constitué par de l'air atmosphérique très mal purgé en raison de la lenteur du dégagement gazeux. Il y a peu de CO² car le poids de catalyseur retenu par l'amiante n'ayant pas dépassé quelques grammes ne peut fournir par sa réduction que peu de ce gaz. Il y a par contre beaucoup de carbures gazeux; ceci ne peut provenir, vu la faible quantité de UO², que d'une simple réaction pyrogénée de déshydratation de l'alcool en eau et carbure éthylénique (Berthelot), très probablement catalysée par la présence de l'amiante, certains corps inertes fournissant parfois des réactions catalytiques (la ponce par exemple). La réaction aldéhydique de UO² se produit dans une très faible proportion, l'hydrogène faisant presque défaut. Naturellement la proportion de CO et de carbures saturés, provenant principalement des réactions de décarboxylation et déshydratation des produits élevés, est faible.

L'emploi de l'amiante uranée n'offre donc aucun avantage, bien au contraire, au point de vue des rendements, et nous attribuons cet insuccès à la quantité infime d'oxyde retenu.

Nous avons alors essayé la ponce uranée :

La *ponce uranée* peut être préparée de deux façons : on peut jeter de la ponce granulée dans un bain concentré et bouillant de nitrate d'urane en solu-

tion aqueuse. La ponce s'étant bien imbibée, de cette solution est essorée puis séchée et calcinée. Elle présente alors un aspect grisâtre.

L'alcool nous a fourni sur ce catalyseur un liquide presque incolore et un dégagement gazeux très faible en tous points analogues à ceux obtenus sur amiante uranée. Ce nouvel insuccès ayant sans aucun doute la même cause, insuffisance du poids d'oxyde retenu, nous avons cherché à augmenter ce poids, qui pour la ponce précédente ne dépassait pas 4 à 5 grammes pour une catalyse.

Au lieu d'employer une solution de nitrate d'urane, nous avons jeté la ponce dans du nitrate cristallisé fondu, dans son eau de cristallisation et commençant à devenir pâteux par évaporation de cette dernière. En agitant constamment pour éviter l'agglomération des grains nous avons réussi à fixer sur la ponce nécessaire à une catalyse 20 à 25 grammes de UO_2 ; les grains sont alors noirs. Nous avons terminé au mouffle la calcination déjà commencée des grains de ponce. Malgré cette façon de procéder la quantité de catalyseur retenue a été insuffisante.

En effet le liquide s'écoula avec un rendement de 78,4 %, mais très pâle dès les premières heures. Il offrait à la rectification une certaine quantité de têtes et de queues, mais dans une proportion bien moins considérable que dans les catalyses ordinaires. Les gaz obtenus présentèrent la composition suivante :

CO^*	3,7%
CO	5,7%
H^2	12,2%
C^nH^{2n}	27,7%
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	33,3% (dont 10% de méthane).

La richesse en carbures est considérable, mais il n'en est pas de même malheureusement pour les liquides, constitués presque uniquement d'alcool non

transformé. Pour les autres éléments nous pouvons faire les mêmes remarques que pour les gaz de l'amiante uranée : peu de CO_2 car il y a relativement peu d'oxyde à réduire, peu d'hydrogène car la réaction aldéhydique est faible, et par contre charbonnement très rapide du catalyseur, précisément en raison de sa grande surface.

Nous en concluons qu'aucun de ces modes de répartition du catalyseur ne présente les qualités de la simple traînée sur le fond du tube (tout au moins dans les essais de laboratoire).

Il est, en effet, absolument nécessaire, d'avoir une masse assez importante de substance de contact pour obtenir des réactions catalytiques convenables. Le chiffre de 120 à 150 grammes adopté dans nos essais étant difficilement dépassable en raison de l'exiguïté du tube réactionnel, il ne nous restait qu'à faire varier la texture de l'oxyde catalyseur, les travaux de MM. *Sabatier* et *Mailhe* nous ayant appris que les oxydes préparés par précipitation d'un sel du métal, filtration et séchage à la température ordinaire avaient une activité beaucoup plus considérable.

Emploi de l'oxyde d'urane précipité. — Nous avons préparé ce catalyseur par précipitation de l'oxyde par l'ammoniaque dans une solution de nitrate comme nous l'avons indiqué au chapitre II.

Nous avons garni un tube laboratoire de ce produit, nous l'avons porté à 420° et y avons dirigé les vapeurs de 500cc. de butanol. Un essai préalable nous ayant montré que la température de réaction optima n'était pas affectée par le changement de texture du catalyseur, nous avons conservé la température précédemment adoptée. En effet la réaction a lieu de manière satisfaisante dès 400° , mais elle est nettement plus intense à 425° . Au dessus on altère très vite le catalyseur.

Les gaz obtenus ont présenté la composition moyenne suivante :

CO ²	15,7 %
CO	3,1 %
H ²	39,4 %
C ⁿ H ²ⁿ	11,9 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	25,5 %

Cette composition a varié, selon l'ordinaire avec l'usure du catalyseur. Ainsi :

	Début de réaction	Fin de réaction
CO ²	17 %	15,5 %
CO	3,0 %	2,5 %
H ²	35,8 %	40,7 %
C ⁿ H ²ⁿ	17,1 %	8,5 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	30,0 %	24,5 %

Seul le pourcentage des carbures éthyléniques a baissé.

La composition des carbures gazeux, saturés ou non, s'est révélée identique à celle des carbures obtenus à partir du butanol sur le catalyseur habituel. De même, pour les produits liquides lourds ou légers, la composition n'a pas été affectée par le changement de texture du catalyseur.

Toutefois *l'activité* du catalyseur précipité est, comme on pouvait s'y attendre, supérieure à celle du catalyseur normal. Lors du premier passage, nous avons observé la production d'un liquide très coloré en jaune ambré et un dégagement gazeux bien plus intense qu'à l'ordinaire : en moyenne 6 litres à l'heure. En fin d'opération la coloration avait beaucoup diminué mais elle était encore bien supérieure à la normale.

Il a suffi de 3 passages des fractions moyennes pour aboutir à la décomposition intégrale du butanol alors qu'il en faut presque le double avec le catalyseur ordinaire.

Les rendements ont été les suivants :

500cc. de butanol ont fourni < Léger : 128cc.=102gr. soit 25,2%
soit 404 gr. Lourd : 169cc.=141gr. soit 30,5%

Au total..... 55,7%

Ces chiffres sont un peu supérieurs à ceux obtenus précédemment.

En résumé : Le catalyseur précipité présente les avantages suivants :

- 1) Amélioration légère des rendements.
- 2) Grande rapidité de transformation complète des alcools catalysés.

Par contre, il présente un gros inconvénient :

Tout en s'altérant aussi vite que le catalyseur ordinaire sa régénération à l'état « précipité » est fort longue, et si l'on opère par simple calcination, au bout de deux traitements sa texture est redevenue grenue et semblable à celle du catalyseur habituel.

Après usage, lorsqu'on retire ce catalyseur actif du tube réactionnel on constate un fort échauffement de ses particules, échauffement allant même jusqu'à porter à l'incandescence la fine poudre de carbone qui les recouvre. Cette oxydation intense, qui n'atteint jamais ce paroxysme avec l'oxyde d'urane ordinaire, est une preuve de la division extrême des particules.

Nous avons abandonné l'usage courant de cette variété d'oxyde d'urane en raison de la longueur et des difficultés de sa préparation ainsi que de son altérabilité rapide par changement de texture aux régénérations. Pour le régénérer à son état actif il faudrait procéder par précipitation ce qui prend un temps prohibitif.

Toutefois il faudra y recourir si l'on désire simplement la transformation intense et complète d'un alcool, pour une réaction qualitative par exemple.

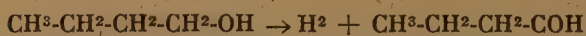
Interprétation Théorique

...des résultats obtenus à partir du butanol.

Le butanol nous a fourni des résultats identiques et même bien plus caractéristiques que ceux des autres alcools en dehors de la production d'éther-oxyde. Nous pouvons les expliquer par un mécanisme entièrement analogue.

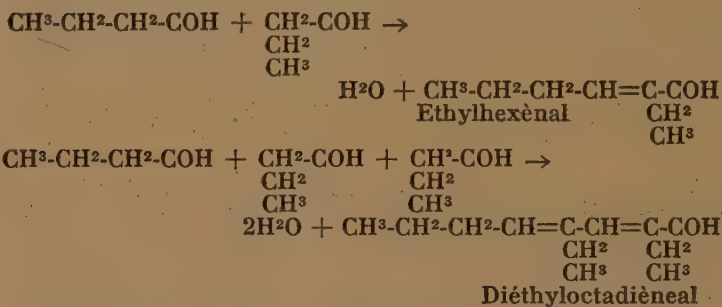
Déshydrogénation de l'alcool en aldéhyde :

1)



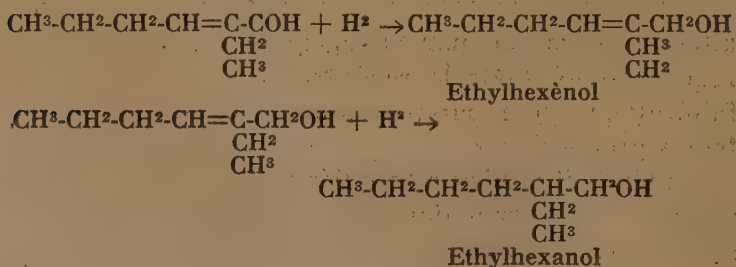
Crotonisation de deux, trois..., n molécules d'aldéhyde :

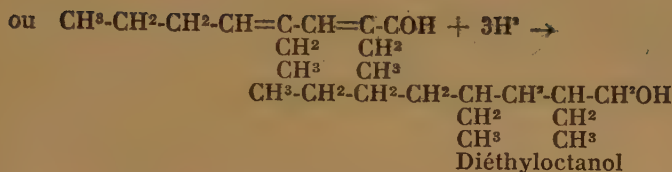
2)



Hydrogénation de ces aldéhydes en alcools correspondants saturés ou non :

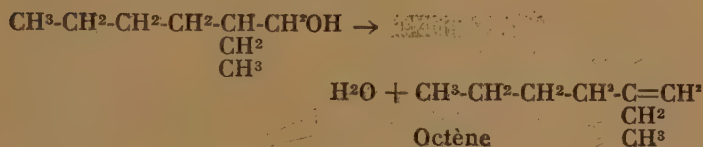
3)



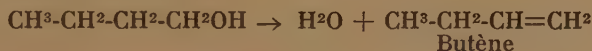


Déshydratation interne des alcools fournissant les carbures éthyléniques correspondants :

4)

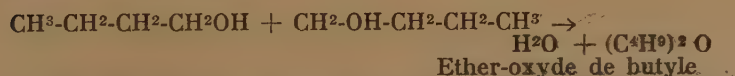


Cette déshydratation porte également sur une seule molécule d'alcool pour donner un excès très net de butylène dans les gaz :



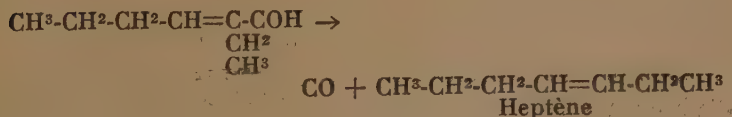
Déshydratation externe. —

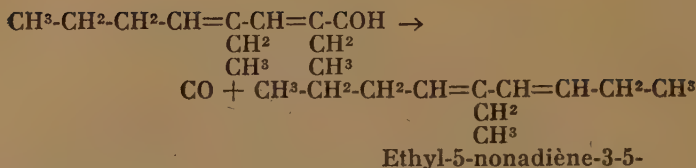
Elle porte (ce que nous n'avons pu mettre en évidence avec certitude que pour le butanol), sur deux molécules de butanol :



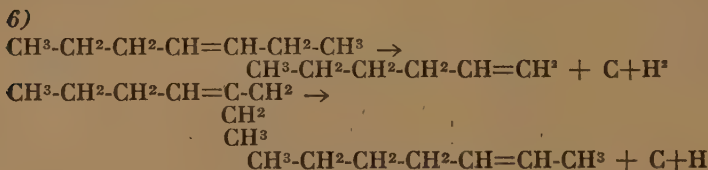
Décarboxylation des aldéhydes supérieures (à l'état naissant puisque ces aldéhydes n'ont pas été isolées), en carbures incomplets :

5)

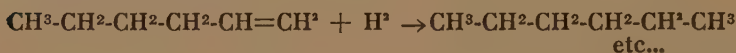




Dégradation de ces carbures éthyléniques de source différente :



Hydrogénation de ces carbures en carbures saturés correspondants :



7)

Equilibre.



Par ce système de réactions nous avons ainsi expliqué la présence :

Dans les gaz : de CO^2 , CO , H^2 , hydrocarbures divers saturés ou non.

Dans les liquides : butanal, carbures liquides plus ou moins saturés, alcools élevés, éther-oxyde de butyle.

Sur le catalyseur : dépôt de charbon pulvérulent.

Essais de catalyse à très haute température. — Nous avons fait passer du butanol sur UO^2 à très haute température dans le but de rechercher s'il se produirait une condensation des carbures aliphatiques, précédemment observés, en carbures aromatiques.

Nous avons utilisé pour cet essai 250 grammes d'oxyde uraneux que nous avons disposé dans un tube

en cuivre équipé avec des bouchons en pierre ponce lutés avec un ciment de silicate de soude et de poudre de ponce pour remplacer le tube en pyrex habituel, et nous avons porté le système au rouge vers 700°.

Pour 100 grammes d'alcool nous avons recueilli 25 % seulement d'un liquide goudronneux, très pyrogéné, mêlé d'eau et qui ne renfermait pas trace de benzine.

L'alcool a été surtout gazéifié et la réduction du catalyseur s'est opérée avec une grande rapidité. Les gaz recueillis présentaient la composition suivante :

	Après 10 minutes de réaction, en pleine réduction	En réaction normale
CO ₂	69,3 %	7,0 %
CO	0,7 %	13,7 %
H ₂	0,9 %	29,7 %
C ⁿ H _{2n}	1,1 %	21,6 %
C ⁿ H _{2n+2}	7,5 %	22,0 %

Nous voyons donc que les gaz ont une composition assez semblable à celle que nous connaissons pour des catalyses à 425°. Mais les carbures saturés sont presque exclusivement composés de méthane et les incomplets d'éthylène. Bien entendu le charbonnement du catalyseur est intense.

Alcool isobutylique

L'alcool butylique normal nous ayant donné les résultats attendus, nous avons passé sur notre catalyseur de l'alcool isobutylique pour examiner la décomposition de cet alcool primaire ramifié; (nous avons entrepris cet essai sommaire après avoir constaté l'exception que présente l'alcool isoamylique au système des réactions décrites pour les alcools précédents, ainsi que nous l'exposerons par la suite.)

Produit employé. — L'alcool isobutylique de fermentation, premier alcool primaire ramifié,



que nous avons employé, présentait les constantes suivantes :

P.E.	108°
D ₂₀ °	0,8031
n _D 17°5	1,3968

Phénomènes observés. — En dirigeant sur UO₂ des vapeurs de cet alcool nous avons recueilli des gaz et des liquides.

Gaz. — Ils se dégageaient à la vitesse de 2,5 litres à l'heure pour 100cc. d'alcool écoulé. Ils ont présenté une composition variable au cours de la catalyse, comme l'indique le tableau suivant :

	Début de réaction	Fin de réaction	Moyenne
CO ₂	11,9%	11,3%	11,6%
CO	1,1%	2,2%	1,7%
H ₂	46,8%	39,0%	42,9%
C ^a H ₂ °	9,8%	9,4%	9,6%
C ^a H ₂ °+s ..	27,7%	31,7%	29,7%

Cette composition diffère peu de celle du butanol normal. Il y a seulement un excès net d'hydrogène, qui a réagi sur les carbures éthyléniques pour les saturer dans une forte proportion.

Les hydrocarbures saturés sont fortement condensés en carbone et constitués en majeure partie par du butane. Les hydrocarbures incomplets nous ont donné par barbotage dans du brôme les bromures suivants :

			Correspond au :
Avant 150°	Peu	D=1,847	
150°-160°	) Maximum	1,866	Bibromure de butylène
160°-170°			P.E. 165° D=1,870
Après 170°	Décomposition avec vapeurs de H Br		

Ces carbures sont presque exclusivement constitués d'isobutylène, qui s'est partiellement dégradé en carbures inférieurs.

Liquides. — Une rectification des liquides à la colonne Vigreux nous a permis de séparer les fractions suivantes :

75°-100°	Têtes
100°-115°	Fractions intermédiaires
Après 115°	Fractions lourdes

Fractions de tête. — Elles sont en majeure partie constituées d'aldéhyde isobutylique (Réaction Caro); nous nous en débarrassons par traitement au bisulfite de soude, à l'ammoniaque, puis lavages à l'eau : il est resté une faible proportion de liquide léger, mobile, que nous avons étudié.

Nous n'avons pu identifier nettement d'hydrocarbures liquides dans ces têtes, mais nous avons séparé les fractions suivantes :

Avant 100°	D15°	0,783
100°-130°		0,799

Ces fractions présentaient une odeur spéciale toute différente de celle de l'isobutanol et de celle des carbures d'hydrogène. Nous la retrouvons dans les portions légères et les portions lourdes.

Portions intermédiaires. — Elles sont constituées d'isobutanol presque inaltéré; aussi les repassons nous sur UO_2 jusqu'à complète transformation.

Portions lourdes. — Leur fractionnement nous a fourni les chiffres suivants :

Fractions	Volumes	Densité à 15°	Indice de réfraction à 19°
Avant 115°	2,5	0,8160	1,3992
115°-125°	2	0,8205	1,4012
125°-135°	1	0,8295	1,4032
135°-145°	1	0,8397	1,4056
145°-155°	1	0,8537	1,4092
155°-165°	0,5	0,8577	1,4158
165°-175°	0,2	0,8654	1,4250
175°-185°	0,1		1,4283
185°-200°	0,1		1,4273

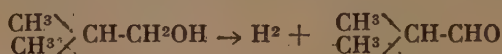
En outre il existait un léger résidu, très faible.

Nous ne remarquons dans cette série aucun maximum digne d'intérêt, sauf dans les têtes. En effet la fraction 115°-125° passée sur alumine à 400° nous a donné, en plus de l'isobutanol non décomposé de l'isobutylène et il restait un liquide fortement odorant, distillant toujours entre 115°-125° et de densité 0,773. Nous étions en présence d'éther-oxyde d'isobutyle (P. E. 122°-D. 15° 0,7616) encore un peu chargé d'alcool. Le peu de produits supérieurs ne nous a permis aucune détermination : ces fractions diminuent d'ailleurs rapidement d'importance. Nous y avons cherché sans aucun résultats les di et tri-isobutylènes.

Pour l'isobutanol, seules la déshydrogénation et la déshydratation ont eu lieu.

Interprétation théorique. — L'isobutanol donne sur UO_2 à 400° les réactions suivantes :

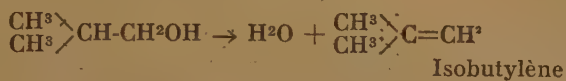
1) *Déshydrogénation* de l'alccool en aldéhyde :



La crotonisation ne peut se produire avec cette aldéhyde car le carbone qui réagit ne porte qu'un seul atome d'hydrogène.

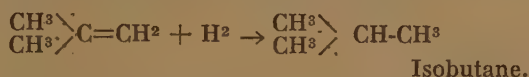
La présence de carbures gazeux s'explique simplement par la *déshydratation*, propriété catalytique connue de l'oxyde uraneux :

2)



Le carbure éthylénique formé subit, grâce à l'hydrogène de la réaction aldéhydique une *hydrogénation* :

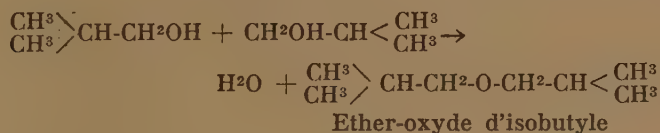
3)



On rencontre en effet dans les gaz de catalyse une forte proportion de butane et de butylène. Il n'y a pas eu de carbures liquides car de cette manière on ne peut dépasser 4 atomes de carbone.

Les carbures inférieurs sont formés par suite de la *dégradation* du butylène.

La déshydratation a eu lieu également, tout comme pour le butanol normal sur deux molécules d'alcool :



En résumé l'alcool isobutylique ne semble pas donner de carbures supérieurs au butane et au butylène mais se déshydrate en éther-oxyde.

Il faudra atteindre l'alcool isoamylique pour avoir un groupement méthylène en position 2 qui permette la crotonisation. Quant à la formation d'éther-oxyde, elle semble caractéristique des produits butyliques.

CHAPITRE VI

Pentanol

Les réactions générales de UO^2 étant suffisamment démontrées sur les alcools primaires en chaîne longue, il convenait d'examiner comment se comportent les carbures ramifiés sur un carbone autre que celui sur lequel a lieu la réaction de crotonisation, voisin du carbone portant le groupement fonctionnel. L'alcool isoamylique est un produit commercial, répondant à ces desiderata grâce à longueur de sa chaîne à 5 atomes de carbone. Nous l'avons catalysé sur UO^2 .

Isopentanol



Caractéristiques. — Point d'ébullition : 129° - 131° .

Densité 0,825

Phénomènes observés. — En dirigeant des vapeurs d'alcool isoamylique de fermentation (huile de fusels) sur UO^2 à 425° nous avons obtenu :

Un dégagement gazeux : d'une vitesse assez réduite de 1 l. 200 à l'heure, pour 100cc. de liquide, d'odeur spéciale, à flamme fuligineuse et ayant la composition moyenne suivante :

CO^2	9,07 %
CO	5,4 %
H^2	38,02 %
C^2H^{2n}	18,04 %
$\text{C}^2\text{H}^{2n+2}$	22,24 %

Ce dernier chiffre décomposable en :

CH^4	6,04 %
C^3H^8	16,20 %

Cette moyenne indique un certain fléchissement du total de carbures divers, pour une augmentation du chiffre d'hydrogène. De toutes façons la condensation en carbone des carbures saturés est fort élevée comme l'indiquent les chiffres ci-dessus : près des 3/4 en C^3H^8 , pour 1/4 seulement de méthane.

Les carbures éthyléniques, après barbotage dans du brôme nous ont fourni les bromures suivants après lavage et fractionnement :

Fractions	Densités	Correspondance		
			Point d'ébullition	Densité
	D12°			
Avant 139°	2,033	Bibromure d'éthylène	131°,6	2,173
139°-145°	2,016	Bibromure de propylène	141°,6	1,930
145°-150°	1,978			
150°-155°				
155°-160°	1,885	Bibromure de butylène	165°-166°	1,870
160°-170°	1,815			
170°-180°	1,763	Avec décomposition et vapeurs de HBr.		

L'éthylène est en faible proportion mais le propylène et le butylène sont en quantité considérable. De plus il y a un fort résidu non distillable.

Le total de CO^2 et CO se maintient semblable, mais au profit du CO.

Dans l'ensemble ces gaz sont moins riches en carbures que pour les alcools étudiés précédemment.

Variation de la composition gazeuse. — Voici des moyennes d'analyses au début et en fin d'opération.

	Sur catalyseur neuf	Sur catalyseur usé
CO^2	22,6%	8,0%
CO	6,4%	1,6%
H^2	27,4%	43,8%
C^nH^{2n}	20,9%	16,5%
C^nH^{2n+2}	15,9%	17,2%

CO et CO^2 ont diminué considérablement, la réaction finie; par contre H^2 a crû dans une grande pro-

portion. Le total des carbures a décréu et se tient toujours dans des chiffres médiocres.

Des liquides. — Ils ont toujours la même coloration jaune et la même fluorescence verte, mais moins accusées. Ils possèdent également une odeur spéciale très caractéristique, à la fois suffocante et nauséabonde, particulière aux produits valériques. Ils se séparent d'une petite quantité d'eau. La densité moyenne du liquide surnageant varie de 0,820 à 0,830.

Importance de la production. — Le rendement moyen en liquide a été 89,7 %, encore plus élevé que pour le butanol, ce qui explique le faible dégagement gazeux. Les moyennes furent toujours capricieuses et ont varié de 62,8 à 97,5 %.

Quant à la variation en cours de réaction elle suit toujours la même progression, ainsi que le montrent les exemples suivants :

1 ^{er} jour....	61,6%	83,5%
2 ^e jour....	77,0%	87,5%
3 ^e jour....	98,5%	91,5%
Moyennes ..	84,0%	89,0%

Traitement du liquide. — Nous procédons, après décantation de l'eau à une rectification en ballon surmonté de colonne Vigreux et nous séparons ainsi trois fractions grossières.

Avant 115° Têtes très volatiles, difficilement condensables et débutant dès 30°.

115°135° Alcool non transformé chargé des produits de têtes et de queues.

Après 135° Produits lourds très colorés et malodorants.

Les produits de têtes étaient extrêmement abondants.

Produits de tête. — L'abondance des produits légers nous a obligés à faire une seconde rectification : nous avons séparé cinq fractions :

Avant 55° Amylène
 55°-75°
 75°-95° Aldéhyde isoamylique
 95°-115°
 Après 115° Alcool non transformé.

Après fractionnement poussé de ces cinq portions primitives, nous avons obtenu les chiffres suivants.

Fractions	volume	Densité à 15°	Indice de réfraction à 18°	Indice d'iode	Correspondance
Avant 40°	160cc.	0,6384	1,3616	98	) Amylènes P.E. 25° à 36° D 0,640 nD 1,3650
40°-60°	24cc.	0,6785	1,3727	84	
60°-80°	35cc.	0,7387	1,3850	54	
80°-85°	38cc.	0,7845	1,3918	44,5	
85°-90°	15cc.	0,8035	1,3937	41	
90°-95°	20cc.	0,8056	1,3936	19,5	Pentanal alourdi par du pentanol P.E. 92°,5 D 0,768 nD 1,3948
95°-100°	330cc.	0,8055	1,3950	18,6	
100°-105°	198cc.	0,8148	1,3981	18,3	
105°-110°	90cc.	0,8183	1,3983	11	
110°-115°	122cc.	0,8260	1,4055	10,6	
115°-120°	12cc.	0,8255	1,4055	7,6	Isopentanol : P.E. 130° D 0,825
120°-150°	280cc.	0,8345	1,4115	7,2	
150°-160°	35cc.	0,8540	1,4113	5,8	

Nous constatons de suite que, malgré l'énorme proportion de fractions légères, nous n'obtenons rien de comparable à ce qui se passait habituellement pour les alcools précédents. Alors que nous avions une progression régulière des divers carbures légers liquides à partir de l'hexane et de l'hexène, l'isopentanol nous donne une quantité considérable d'amyène mais tous les autres hydrocarbures supérieurs paraissent faire défaut. Il doit en exister, certes, des traces, mais nous n'avons jamais pu les identifier de façon certaine. D'ailleurs les densités, bien trop élevées pour des carbures nous confirment bien cette anomalie, ainsi que l'indice d'iode, proportionnel à la quantité de corps non saturés. Alors que pour le butanol la proportion de carbures incomplets augmentait légèrement avec la condensation en carbone, dans le cas présent

l'iode absorbé par chaque fraction diminue considérablement dès les premières fractions.

Nous avons naturellement cherché à nous débarrasser de l'alcool et de l'aldéhyde amyliques encombrant ces fractions, par la méthode qui nous avait parfaitement réussi précédemment. Mais le lavage à l'eau est impraticable car la solubilité de l'isopentanol est extrêmement faible; un essai pratique nous a montré que 120cc. d'eau dissolvaient seulement 5cc. d'alcool soit 1 volume pour 24 d'eau; l'aldéhyde est encore moins soluble. Naturellement nous avons pu nous en débarrasser dans les fractions inférieures à 100°, contenant pas ou peu d'alcool, par la combinaison bisulfite. Mais après filtration du magma, il ne restait plus qu'un volume de liquide trop insignifiant pour permettre aucune détermination. Dans les portions au-dessus de 100°, contenant surtout de l'alcool, nous nous en sommes débarrassés par le sodium métallique, mais ce procédé brutal donne de très mauvais résultats et nous n'avons pas, non plus, pu caractériser d'hydrocarbures liquides. Les densités ne les laissant d'ailleurs aucunement pressentir, indiquant au contraire la présence de produits lourds.

Nous avons alors cherché la présence d'hydrocarbures d'une autre manière :

Nous avons divisé ces têtes en deux fractions, l'une avant 110°, l'autre après.

Fraction avant 110°. — Cette portion légère a été repassée sur oxyde uraneux pour condenser l'aldéhyde, en trop forte proportion, pour pouvoir s'en débarrasser par des fractionnements, et libérer ainsi les carbures légers pouvant exister en dehors de l'amylène. Nous avons seulement réussi à augmenter la densité des fractions par condensation de l'aldéhyde, mais sans pouvoir y déceler de carbures, ainsi

que le montre le fractionnement suivant, après passage sur UO_2 :

Fractions	Densités à 15°	Indices de réfraction à 18°	
Avant 70°	0,7771	1,3932	
70°-80°	0,7883	1,3952	
80°-90°	0,7968	1,3950	
90°-95°	0,801	1,3947	Maximum de volume
95°-100°	0,801	1,3953	
100°-110°	0,807	1,4012	

La fraction au-dessus de 110° est plus considérable qu'avant passage, par suite de la condensation cherchée, mais l'aldéhyde est toujours dominante et aucun abaissement de densité ne vient nous montrer l'existence d'hydrocarbures.

Fraction supérieure à 110°. — Nous en avons dirigé les vapeurs sur de l'alumine précipitée, à 350°, de manière à déshydrater l'alcool en amylène très volatil, dont nous nous débarrasserons facilement par distillation, libérant ainsi les hydrocarbures pouvant exister. La rectification après passage nous a fourni :

Fractions	Densités à 15°	Indices de réfraction à 22°	Volumes
110°-130°	0,8285	1,4090	8cc.
130°-140°	0,8218	1,4100	20cc.
140°-150°	0,8255	1,4107	8cc.
150°-160°	0,8300	1,4115	5cc.
160°-170°	0,8366	1,4124	3cc.
170°-180°	0,8401	1,4135	6cc.
180°-190°	0,8518	1,4145	
Après 190°	0,8708		

Avant 110° nous avons eu une certaine quantité d'amylène que nous n'avons pas cherché à condenser en totalité. Le maximum correspond à l'alcool non transformé, mais pas traces des carbures présumés.

En résumé les têtes du produit catalytique de l'isopentanol sur UO_2 contiennent donc une importante proportion d'amyène et de l'aldéhyde valérique, mais à l'exclusion d'autres produits.

Portions moyennes. — Nous les avons repassées sur UO_2 comme d'ordinaire jusqu'à complète transformation, car elles contiennent de l'alcool isoamylique, chargé d'aldéhyde comme constituant principal.

Portions lourdes. — Elles se présentent sous l'aspect habituel d'un liquide rougeâtre fluorescent en vert, d'odeur particulièrement nauséabonde, présentant la réaction aldéhydique et n'étant pas saturé. Leur fractionnement nous a donné :

Fractions	Volume	Densités à 15°	Indice de réfraction à 20°
Avant 155°	20cc.	0,8245	1,4128
155°-160°	25cc.		
160°-165°	25cc.		
165°-170°	38cc.		
170°-175°	40cc.		
175°-177°	40cc.	0,8363	1,4160
177°-179°	38cc.		
179°-180°	35cc.		
180°-182°	58cc.		
182°-185°	40cc.		
185°-187°	38cc.	0,8477	1,4169
187°-190°	240cc.		
190°-195°	) 308cc.	0,8505	1,4170
195°-200°		0,8558	1,4206
200°-205°		0,8623	1,4207
205°-210°	92cc.	0,8690	1,4267
210°-220°	16cc.	0,8683	1,4297
220°-230°	45cc.	0,8700	1,4335
230°-240°	40cc.	0,8781	1,4400
240°-250°	29cc.	0,8855	1,4510
250°-260°	18cc.	0,8986	1,4603
260°-270°	22cc.	0,9039	1,4684
270°-280°	16cc.	0,9216	1,4725
280°-290°	8cc.	0,9275	Goudronneux et très visqueux.
Après 290°	8cc.	0,9472	

Ce fractionnement nous révèle indubitablement les constituants du liquide qui présente nettement, au rebours des produits du propanol et du butanol, la réaction aldéhydique :

En tête, de l'alcool, et des produits intermédiaires de distillation, voisins de l'alcool. La densité s'élève doucement.

De 187° à 200° nous observons un maximum de volume tout à fait net, correspondant exactement à un décène-al, produit de condensation de deux molécules d'aldéhyde.

Ces deux molécules d'isopentanal se sont crotonisées en méthyl-5-isopropyl-2-hexène-2-al (P. E. 189°-194°-D 0,851 Beilstein). Elles sont partiellement hydrogénées en alcool correspondant mais seulement dans une proportion de 20 à 30 % ainsi que l'indique l'indice de saponification après acétylation (fraction 200°-210°).

Vers 230° nous remarquons encore un autre maximum, moins net d'ailleurs, correspondant à la condensation de trois molécules d'isopentanal, c'est-à-dire au méthyl-7-di-isopropyl-2-4-octadiène-2-4-al, non encore signalé, de densité 0,870, d'indice de réfraction 1,4335 et de point d'ébullition moyen 230°, ainsi qu'en faible proportion, à l'alcool correspondant.

Nous notons ici une différence fort nette avec les alcools précédents, surtout propylique et butylique; les aldéhydes de condensation ont été très peu hydrogénés. La longueur de leur chaîne doit être la cause de ce phénomène, et nous remarquons dans les gaz un excès d'hydrogène non utilisé.

Néanmoins nous avons pu facilement saturer ces produits par l'hydrogène sur nickel réduit :

Le décénal nous a donné un liquide incolore, assez agréablement odorant au rebours de l'aldéhyde originel et possédant les constantes suivantes :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Diisoamylalcool	205°-215°	0,8538	1,4183
— (Beilstein)	203°-212°	0,8569 à 0°	

Nous avons pu obtenir l'éther acétique de cet alcool :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Acétate du diisoamylalcool	220°	0,8833	1,4245
— (Beilstein)	218°-220°	0,883	

De même le pentadécadièneal nous a fourni un alcool incolore et un acétate non encore signalés et répondant aux caractéristiques suivantes :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Triisoamylalcool	235°	0,8711	1,4365
Acétate	245°	0,889	1,4410

Rendements. —

1000gr. d'isoamylalcool < 293gr. de produits légers soit 29,3 %
nous ont donné : 412gr. de produits lourds soit 41,2 %

Au total 70,5 %

La proportion d'alcool gazéifié est donc extrêmement faible et ne dépasse pas 29,5 %.

Le rendement en amylène, seul carbure isolé, a été effectivement de 6 à 8 %, mais ce chiffre est très inférieur à la réalité étant donnée l'excessive volatilité de l'amylène.

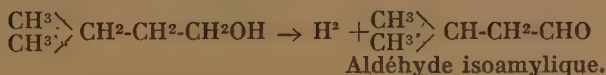
Interprétation théorique des résultats obtenus. — Contre toute attente l'alcool isoamylique ne s'est pas comporté comme les alcools précédents en chaîne longue quant à la formation d'hydrocarbures. Il était compréhensible qu'il en soit ainsi pour l'alcool isobutylique, par exemple, car les groupements méthyl sont soudés au carbone voisin de celui qui porte le groupement fonctionnel, empêchant de la sorte la réaction de se produire. Mais pour l'alcool isoamylique :



aucun groupement méthyl ne vient paralyser la réaction de décarboxylation. Cependant nous n'avons pu déceler de carbures supérieurs à l'amylène, bien que les produits habituels de crotonisation se soient formés régulièrement. Il faut admettre que, pour cet alcool, une cause quelconque que nous n'avons pu déterminer, annihile la formation de carbures supérieurs à l'amylène et fait prédominer la réaction de déshydratation catalysée par l'oxyde uraneux; cette déshydratation, exaltée, gêne les réactions habituelles de formation de carbures supérieurs.

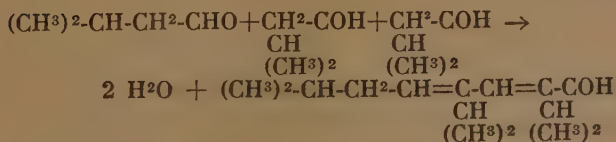
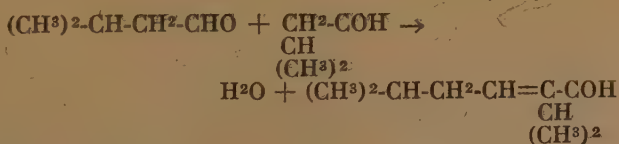
Nous pourrions donc écrire de la façon suivante la suite des réactions catalytiques de l'alcool isoamylique sur UO^2 :

1) *Déshydrogénation* : avec formation d'aldéhyde

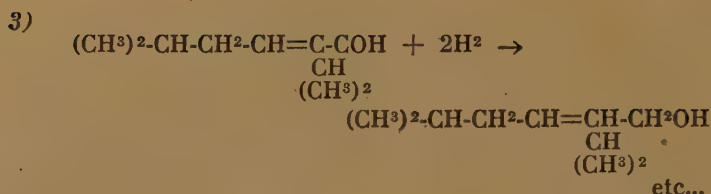


Crotonisation de deux ou trois molécules de cette aldéhyde :

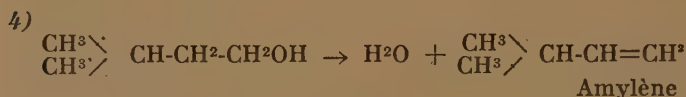
2)



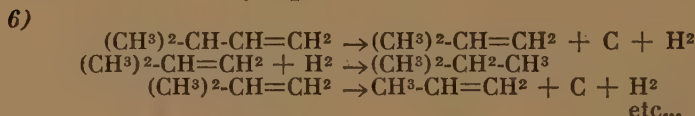
Hydrogénation partielle et faible de ces aldéhydes en alcools correspondants



Déshydratation. — Celle-ci ne semble pas avoir porté sur les alcools précédents pas plus d'ailleurs que la décarboxylation des aldéhydes ne semble s'être produite d'une manière sensible puisqu'il nous a été impossible d'identifier de manière certaine d'autres carbures que l'amylène. Il faut donc supposer que la réaction prépondérante suivante a masqué les réactions habituelles.



Cet amylène subit partiellement la *dégradation* en carbures plus simples qui s'hydrogènent et se dégradent à leur tour jusqu'au méthane :



enfin nous avons toujours *l'équilibre*



Nous avons ainsi expliqué la présence :

Dans les gaz : de CO, CO², H², hydrocarbures divers saturés ou non;

Dans les liquides : valéraldéhyde, amylène à l'exclusion de carbures plus élevés (peut-être masqués et non inexistants), aldéhydes de crotonisation de 2 et 3 molécules d'isopentanal et un peu des alcools correspondants.

Sur le catalyseur, dépôt de carbone.

Il semble donc que la ramification de la chaîne carbonée, ou simplement l'intensité de production d'amyène aient nui à la formation d'hydrocarbures liquides assez condensés en carbone. La crotonisation est cependant normale et rien ne semble pouvoir gêner la décarboxylation (la production en alcools lourds étant trop faible pour la génération d'hydrocarbures). L'éclaircissement de ce point que nous n'avons pu élucider malgré tous nos efforts nécessiterait une étude longue et délicate, sortant du programme que nous nous sommes fixés. De toutes façons les réactions habituelles de UO_2 ont bien eu lieu : déshydrogénation, condensation, déshydratation et dégradation; seule la décarboxylation ne s'est pas produite.

CHAPITRE VII

Heptanol

Devant le problème posé par le cas particulier de l'alcool isoamylique, il convenait de vérifier que l'anomalie observée n'était pas due à la longueur de la chaîne. Nous avons laissé de côté, pour des raisons purement matérielles, l'hexanol, et nous nous sommes adressés à l'heptanol assez commode à obtenir en quantité assez importante pour une catalyse.

De plus comme pour l'obtenir nous devions passer par l'aldéhyde correspondante il était intéressant de catalyser directement sa décomposition sur UO_2 en comparaison avec celle de l'alcool heptylique. C'est ce que nous avons fait et ce qui nous a permis d'obtenir les résultats suivants.

Heptanal

Préparation. — Nous sommes partis de l'huile de ricin, dont le constituant principal, l'acide ricinoléique, se scinde, sous l'influence de la chaleur en œnanthol (heptanal) et acide undécylénique.



Nous avons essayé primitivement d'opérer cette réaction sous la pression atmosphérique, mais de multiples inconvénients, soubresauts, formation de gommages très volumineuses, nous obligèrent à opérer dans le vide. Sous une pression de 30 mm. de mercure, les inconvénients cités sont bien moindres, en prenant soin de disposer une rentrée d'air dans la masse, au

moyen d'un capillaire effilé et en évitant de distiller plus du tiers de l'huile totale, le reste étant rejeté.

Pour obtenir l'œnanthol d'une pureté suffisante on distille le liquide recueilli en arrêtant à 200° le chauffage. On sèche le distillat sur du chlorure de calcium fondu. On fractionne alors pour éliminer les têtes, constituées surtout d'acroléine et l'on conserve la fraction 145°-155° que l'on sèche à nouveau sur Ca Cl². On fractionne une seconde fois, et recueille la fraction 148°-154°. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 12 % à partir de l'huile de ricin, de l'œnanthol à peu près pur, liquide incolore, d'odeur douceâtre (contenant peut être comme impureté encore un peu d'acroléine ayant échappé au fractionnement), et possédant les constantes suivantes.



	observé	Beilstein
Point d'ébullition	148°-155°	152°,5-153°,5
Densité à 15°	0,8226	0,82264
Indice de réfraction à 17° ..	1,4143	1,41655

C'est ce produit que nous avons utilisé pour nos catalyses.

Des essais de purification plus poussée, en traitant par la potasse ou la soude (pour éliminer l'acide undécylénique), puis par le bisulfite de soude pour obtenir la combinaison bisulfitique de l'œnanthol, essorée et rompue par CO³Na², nous ont donné, avec des rendements bien inférieurs, un produit à peine plus pur et ne donnant pas sur UO² de meilleurs résultats que le précédent.

Nous avons essayé d'obtenir directement de l'œnanthol en dirigeant sur Al²O³ et cuivre à 550° de l'huile de ricin (1) : nous avons effectivement recueilli une

(1) A Mailhe, Journal des Usines à gaz, 5 mars 1923, p. 65.

petite quantité de ce produit, mais absolument noyée dans la masse des carbures, la formation de ces derniers étant de beaucoup prépondérante et gênant l'extraction de l'aldéhyde.

Essais catalytiques. — En dirigeant sur UO_2 à 420° de l'œnanthol nous avons observé, comme nous l'attendions, un dégagement gazeux peu intense et l'écoulement d'un liquide.

Les gaz d'odeur carburée brûlent avec une flamme peu fuligineuse. Leur composition moyenne est la suivante :

CO_2	22,3 %
CO	15,7 %
H_2	39,3 %
C^nH^{2n}	9,2 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	9,4 % dont 2,7 % en C^3H_8

La proportion du couple CO_2 - CO est donc forte, ainsi que celle d'hydrogène; par contre, la proportion de carbures est relativement faible, et ils sont peu condensés en carbone. L'hydrogène domine.

La variation de la composition gazeuse en cours de fabrication a été la suivante :

	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour
CO_2	19,7%	20,6%	18,6%
CO	13,7%	11,7%	16,4%
H_2	49,6%	50,5%	38,2%
C^nH^{2n}	5,4%	4,6%	11,4%
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	7,4%	6,7%	10,6%

Le total CO_2 et CO diminue peu (CO_2 décroît quand CO augmente). L'hydrogène diminue nettement au profit des hydrocarbures saturés. Nous voyons donc que les gaz obtenus sur UO_2 à partir de l'heptanal contiennent les mêmes constituants que les gaz des

alcools primaires inférieurs, mais dans des proportions assez différentes.

Les liquides ont l'aspect habituel, jaune fluorescent en vert, d'odeur spéciale propre aux produits heptyliques et surnagent une petite quantité d'eau. Leur densité est de 0,830.

Variation de la production. — La production moyenne en liquide est de 86,5% de l'œnanthol initial. Cette proportion augmente avec l'usure du catalyseur, l'œnanthol passant de plus en plus inaltéré. Ainsi nous avons observé au cours d'une fabrication :

1 ^{er} jour	86,0 %
2 ^e jour	83,5 %
3 ^e jour	91,3 %
Moyenne	87,1 %

Traitement du liquide. — Le produit liquide de la catalyse, décanté de l'eau, est rectifié comme d'ordinaire et nous fournit trois fractions :

Avant 145°	Têtes
145°-190°	Produit moyen
Après 190°	Produit de queues

Produits de têtes. — Le fractionnement des têtes, liquides très mobiles, d'odeur carburée, nous a donné les chiffres suivants :

Fractions	Volume	Densité à 13°	Indice de réfraction à 20°	Correspondance
50°-70°	14cc.	0,6743	1,3798	Hexane : 69°-D 0,6681 nD.
70°-90°	10cc.	0,6909	1,3884	Hexène : 68°-70° 0,6841 1,3955.
90°-110°	3cc.	0,7303	1,4058	Heptane : 98,5° 0,688 1,3879.
110°-130°	4cc.	0,7641	1,4137	Heptène : 95°-100° 0,725 1,4113.
Après 130°	40cc.	0,8106	1,4172	Carbures plus lourds souillés d'œnanthol.

Nous avons donc obtenu des hydrocarbures légers, mais nous n'avons pu caractériser de carbures supérieurs à l'octène, les autres produits étant très difficiles à éliminer complètement. Les lavages à l'eau sont inefficaces, l'œnanthol y étant presque insoluble. Le traitement au bisulfite enrobe les carbures restants en un magma d'où il est à peu près impossible de les retirer.

Les produits moyens sont repassés sur catalyseur jusqu'à complète transformation.

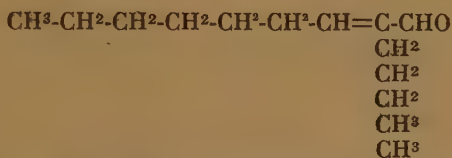
Produits lourds. — Ils présentent la fonction aldéhydique et à l'encontre de l'œnanthol initial, ils ne sont pas saturés.

Ils sont en proportion très importante, vis-à-vis des produits légers. Leur fractionnement donne les chiffres suivants :

Fractions	Volumes	Densités	Indices de réfraction à 21°
150°-170°	108cc.	0,8243	1,4208
170°-190°	10	0,8268	1,4261
190°-220°	10	0,8254	1,4270
220°-230°	10	0,8190	1,4428
230°-240°	15	0,8137	1,4440
240°-250°	22	0,8148	1,4442
250°-255°	25	0,8268	1,4443
255°-260°	28	0,8292	1,4446
260°-265°	28	0,8370	1,4452
265°-270°	50	0,8437	1,4469
270°-275°	40	0,8494	1,4496
275°-280°	15	0,8560	1,4540
280°-285°	10	0,8613	1,4580
285°-290°	5	0,8655	1,4604
290°-295°	8	0,8673	1,4620
295°-300°	5	0,8697	1,4645
300°-305°	5	0,8682	1,4647
305°-310°	4	0,8743	1,4675
310°-315°	4	0,8753	1,4683
315°-320°	4	0,8790	1,4705
320°-330°	5	0,8820	1,4731
330°-345°	15	0,8873	1,4775
Résidu	10	0,9377	

La première fraction correspond à de l'œnanthol non transformé ainsi que l'indiquent ses constantes physiques.

On trouve un maximum aux environs de 275°. Il correspond à l'aldéhyde incomplète de condensation de deux molécules d'œnanthol; c'est le pentyl-2-nonène-2-al; répondant à la formule :



Ce corps est à peine hydrogéné en alcool correspondant; il répond aux caractéristiques suivantes :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°
Dioenanthylaldéhyde obtenue :	275°-280°	0,8494	1,4496
Beilstein :	279°	0,8494	

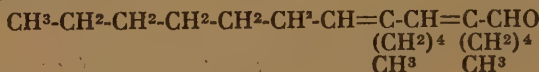
Pour identifier plus complètement cette aldéhyde nous l'avons hydrogénée pour la transformer en alcool correspondant. En la dirigeant sur nickel réduit à 250°, en lent courant d'hydrogène, nous avons obtenu dans le réfrigérant, à l'issue du tube à catalyse, un produit cristallisé. Ces cristaux fondaient à la température du laboratoire : purifiés par cristallisations successives, ils nous ont donné un point de fusion de 8°. C'est le dioenanthylalcool indiqué par Beilstein : il possède les constantes suivantes :

	P.E.	D à 15°	nD à 20°	Point de fusion
Dioenanthylalcool obtenu	285°	0,8367	1,4437	8°,0
Beilstein :	286°-289°	0,8405		

L'acétate, obtenu par action de l'anhydride acétique a les constantes suivantes :

P.E.	290°-295°
D	0,8721
nD	1,4570

Un second maximum, peu important, vers 330°, correspond à la condensation de trois molécules d'œnanthol. C'est le : dipentyl-2-4-undécène-2-4-al, non signalé :



dont les constantes sont les suivantes :

	P.E. 340°
Trioœnanthylaldéhyde :	D à 15°=0,887
	nD à 20° : 1,477

Rendements. — Nous avons obtenu pour :

100gr. d'œnanthol <	Têtes :	16% dont hydrocarbures	7%
	Queues	56% dont C ¹⁴ H ²⁶ O	15%
		72%	

Il y a donc eu 28% de produits gazéifiés. La forte proportion d'aldéhydes élevées est à remarquer.

Heptanol

Préparation. — Nous sommes partis de l'œnanthol précédent, que nous avons hydrogéné catalytiquement sur nickel réduit à 160°-170, en lent courant d'hydrogène. Une rectification du liquide recueilli nous a permis d'éliminer l'alcool formé pour repasser à l'hydrogénation l'œnanthol inaltéré :

Avant 168° :	Hydrogéné sur nickel
168°-182° :	Heptanol
Après 182° :	Rejeté

Essais catalytiques. — La portion 168°-182° a été passée sur UO² comme heptanol; voici les caractéristiques du produit employé :

	Oenanthol primitif	Heptanol préparé	Heptanol Beilstein
Point d'ébullition	148°-155°	168°-182° (long palier à 175°)	175°
Densité à 15°	0,8225	0,8137	0,830
Indice de réfraction à 25°	1,4143	1,4260	1,432

Phénomènes observés. — En dirigeant sur UO_2 à 420° l'heptanol en question, nous avons observé un dégagement gazeux et un écoulement de liquide.

Gaz. — Ils ont présenté les compositions suivantes :

	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour	4 ^e jour	Moyenne
CO_2	18,4%	15,4%	17,4%	17,9%	17,3%
CO	7,0%	8,2%	6,9%	10,3%	8,1%
H_2	45,1%	41,3%	41,7%	49,8%	44,5%
C^nH^{2n}	13,2%	16,3%	15,4%	11,0%	14,0%
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	12,1%	13,8%	13,4%	11,7%	12,7%
				dont C^3H_8 :	4,2%

Les variations des divers éléments constitutifs sont presque insignifiantes.

Comparons aux chiffres obtenus pour œnanthol :

	Heptanal	Heptanol
CO_2	22,3%	17,3%
CO	15,7%	8,1%
H_2	39,3%	44,5%
C^nH^{2n}	9,2%	14,0%
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	9,4%	12,7%

Nous voyons que pour l'œnanthol le total CO_2 - CO est considérablement moindre. Ceci tient évidemment à ce que, pour l'alcool, la réaction de décarboxylation est « diluée » par la réaction supplémentaire de déshydrogénation.

Par contre la production de carbures divers est supérieure pour l'alcool, montrant ainsi que la décom-

position des carbures élevés formés est plus considérable dans le cas de l'heptanol.

Vis-à-vis des gaz obtenus à partir des alcools antérieurs, nous constatons une forte augmentation du CO_2 et du CO ainsi qu'une diminution des hydrocarbures. L'hydrogène offre un chiffre plus important, car les aldéhydes supérieures en ont peu absorbé pour leur transformation en alcool.

Ceci provient de ce que notre heptanol est encore souillé d'heptanal et qu'il semble bien, d'après les observations précédentes que celui-ci réagisse moins vigoureusement que l'alcool.

Liquides. — Ils présentent un aspect et des propriétés exactement semblables à celles du liquide formé à partir de l'œnanthol et ils surnagent une quantité d'eau plus importante.

Leur proportion à partir de l'alcool initial est de 88,5%, donc peu différente de celle de l'œnanthol.

La rectification en colonne Vigreux nous a donné :

Avant 160°	Têtes
160°-200°	Produits intermédiaires
Après 200°	Produits lourds

Les *produits de têtes* nous ont donné au fractionnement :

Fractions	Volume	Densités à 13°	Indices de réfraction à 18°
60°-80°	2cc.	insuffisant	1,3819
80°-90°	3cc.	insuffisant	1,3891
90°-100°	20cc.	0,6937	1,3930
100°-110°	8cc.	0,7042	1,3956
110°-140°	6cc.	0,7764	1,4137
140°-160°	5cc.	0,7944	1,4179
Après 160°	12cc.	0,836	1,4290

Nous avons une proportion de carbures liquides plus considérable que pour l'œnanthol, tout comme

pour les carbures gazeux. Ceci s'explique par l'hypothèse d'une réaction plus intense de l'aldéhyde à l'état naissant.

Les premières fractions contiennent des carbures très légers, mélange d'hexane, d'hexène, d'heptane, d'heptène, d'octane, d'octène. Les carbures élevés sont masqués, comme cela nous est arrivé précédemment pour tous les alcools un peu condensés en carbone, en raison de l'extrême difficulté d'éliminer les produits gênants. La dernière fraction est constituée en majeure partie d'œnanthol. Les densités précédentes nous indiquent cependant par leurs valeurs faibles la présence de carbures.

Les *produits intermédiaires* sont repassés sur UO_2 , jusqu'à complète transformation.

Les *produits lourds* ont été par contre moins abondants que pour l'œnanthol. Leur fractionnement nous a donné :

Fractions	Volume	Densités	Indices de réfraction à 19°
200°-240°	3cc.	0,8349	1,4309
240°-250°	6cc.	0,8338	1,4328
250°-260°	6cc.	0,8360	1,4379
260°-270°	12cc.	0,8437	1,4420
270°-280°	6cc.	0,8535	1,4440

Il existe un maximum de volume vers 270° : il correspond à l'aldéhyde de condensation crotonique de deux molécules d'œnanthol le pentyl-2-nonène-2-al. Ce produit, qui répond aux caractéristiques suivantes :

P.E. 280°
 Pentyl-2-nonène-2-al D=0,850
 nD=1,443

est le même que celui que l'on a obtenu pour l'œnanthol.

Au-dessus de 280° il y avait trop peu de produit pour permettre une identification sérieuse.

Rendements. — Nous avons obtenu a partir de :

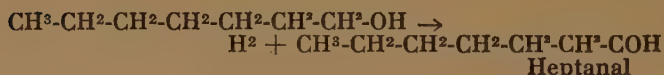
100gr. d'heptanol <	Liquides légers :	26%
	dont : carbures avant 110° :	10%
	Liquides lourds :	35%
Total.....		61%

Il y a donc eu 39% d'alcool gazéifié, chiffre assez important et un peu anormal, que nous ne pouvons affirmer de manière absolue, étant données les quantités relativement faibles d'heptanol mises en jeu.

Interprétation théorique. — Les réactions obtenues pour l'heptanol et pour l'heptanal sont donc identiques bien que d'intensité différente, pour les raisons précédemment expliquées. Nous pouvons donc les exprimer par le même système d'équations :

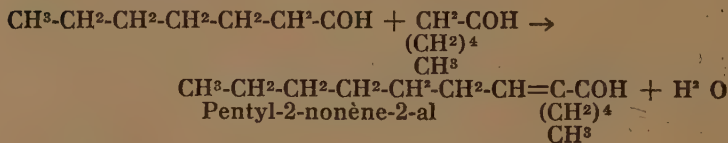
Pour l'heptanol seulement :

1) *Déshydrogénation* de l'alcool en aldéhyde :

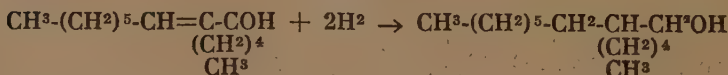


Pour l'heptanal et l'aldéhyde naissante de la réaction (1) :

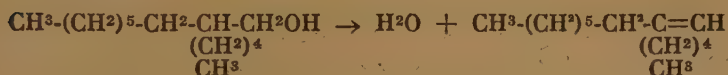
2) *Crotonisation* de cette aldéhyde :



3) *Légère hydrogénation* de cette aldéhyde crotonique en alcool correspondant en C¹⁴ :



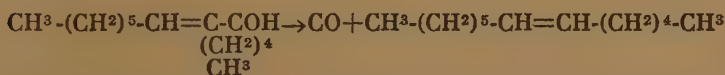
4) *Déshydratation* du peu d'alcool formé en carbure incomplet :



Cette déshydratation peut aussi porter directement sur l'heptanol



5) *Décarboxylation* des aldéhydes supérieures en carbures, cette réaction étant, de beaucoup, la principale source de ceux-ci.



6) *Egrènement* et hydrogénations successives de ces carbures en hydrocarbures moins condensés, saturés ou non, pour aboutir au méthane et à l'hydrogène; ceci explique pourquoi nous rencontrons une certaine quantité de ce gaz dans les produits de l'œnanthol ou il ne peut être fourni par réaction aldéhydique.

Nous avons justifié ainsi la présence :

Dans les gaz : de CO^2 , CO , H^2 , hydrocarbures divers;

Dans les liquides : carbures divers, aldéhydes de crotonisation faiblement alcoolisées.

Sur le catalyseur, le dépôt de carbone est toujours explicable par l'équilibre :



CHAPITRE VIII

Conclusions

Les observations décrites précédemment sur les actions catalytiques de l'oxyde uraneux, sur les alcools primaires à chaîne longue, montrent que celles-ci sont multiples; on n'a pas signalé jusqu'ici de catalyseur pouvant réaliser simultanément autant de réactions différentes. Ces réactions sont au nombre de six, très nettes :

- 1) *Déshydrogénation* des alcools en aldéhydes.
- 2) *Condensation* crotonique des aldéhydes.
- 3) *Hydrogénation* partielle ou totale des aldéhydes supérieures
- 4) *Décarboxylation* des aldéhydes supérieures.
- 5) *Dégradation* des hydrocarbures formés.
- 6) *Déshydratation* des alcools en hydrocarbures.

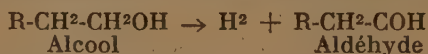
Le méthanol ne réagit pas de la même manière que ses homologues par suite de son instabilité et parce que la réaction de condensation crotonique ne peut se faire à moins de deux atomes de carbone dans la chaîne initiale.

Soit un alcool de formule générale :



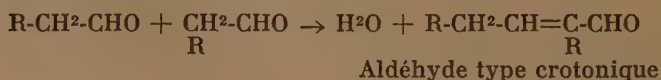
Dirigé sur oxyde uraneux à 420° il fournit :

- 1) *Déshydrogénation* en aldéhyde correspondante :

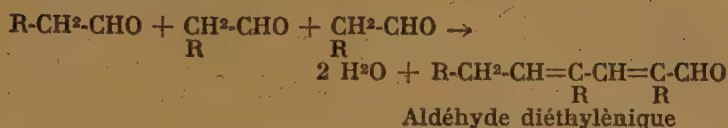


- 2) *Crotonisation* de deux ou plusieurs molécules de cette aldéhyde :

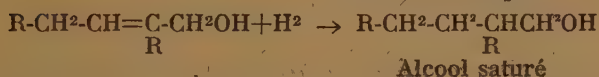
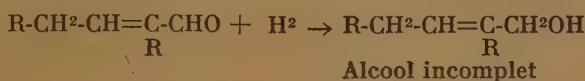
Avec deux molécules on obtient :



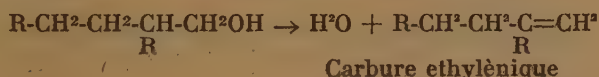
Avec trois molécules on a :



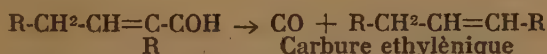
3) *Hydrogénation* partielle ou totale de ces aldéhydes : Cette réaction marche de pair au point de vue catalytique avec la déshydrogénation ; elle s'opère avec l'hydrogène de la réaction 1). On est ainsi conduit aux alcools correspondants, l'un incomplet, l'autre saturé :



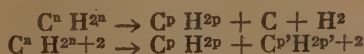
Ces alcools peuvent à leur tour se déshydrater par le même mécanisme que pour la réaction 6 :



4) *Décarboxylation* des aldéhydes supérieures naissantes : c'est la principale source des carbures incomplets, par arrachement du radical CO à l'aldéhyde :



5) *Dégradation* : Ces carbures fournis par décarboxylation des aldéhydes se dégradent partiellement en carbures éthyléniques inférieurs, carbone et hydrogène. Les nouveaux carbures pourront s'hydrogéner en partie ou se dégrader à leur tour :



Pour $p'=1$ on atteint le méthane.

6) *Déshydratation* des alcools : on obtient ainsi les divers carbures incomplets correspondants. Ainsi, à partir de l'alcool initial on a simplement :



La réaction de formation d'éthers-oxydes par déshydratation de deux molécules d'alcool ne peut être généralisée puisque nous ne l'avons rencontrée qu'accidentellement.

Toutes ces réactions s'enchaînent mutuellement et permettent d'expliquer la présence de tous les corps qu nous avons observés :

L'éthanol a fourni par action catalytique de UO_2 à 420° :

Dans les **gaz** :

- De l'*hydrogène* venant de la réaction aldéhydique;
- De l'*anhydride carbonique* venant de la réduction du catalyseur et de la décomposition du CO ;
- De l'*oxyde de carbone* venant de la décarboxylation des aldéhydes.
- Des *hydrocarbures saturés ou non* venant de la décarboxylation des aldéhydes supérieures et de la déshydratation de l'alcool.

Dans les **liquides** :

De l'*eau*, résidu des crotonisations et déshydratations diverses.

de l'*aldéhyde éthylique dissoute* (P.E. $20,8^\circ$ — $\text{O}=0,788$)

un peu d'*aldéhyde crotonique* (P.E. 100° - 110° D= $0,8564$)
et d'*hexadiène-al* (140° - 150° — D= $0,845$)

des alcools *butanol* : 115° - 125° — D= $0,811$

hexanol : 155° - 160° — D= $0,820$

octanol : 190° - 200° — D= $0,826$

décanol : 225° - 235° — D= $0,834$

Des *hydrocarbures liquides saturés* ou non, venant de la décarboxylation des aldéhydes et de la déshydratation de l'alcool.

Hexane à Octane) P.E. 70° à 130° — D= $0,685$ à $0,737$
Hexène à Octène)

Sur le **catalyseur** :

Dépôt de carbone très divisé venant de la décomposition ultime des produits en présence.

Le **propanol** de même a donné :

Dans les **gaz** :

Hydrogène, anhydride carbonique, oxyde de carbone et hydrocarbures, saturés ou non, avec excès de propylène.

Dans les **liquides** :

aldéhyde propylique : P.E. 49°-D=0,806

méthyl-2-pentanol : P.E. 145°-155° — D=0,824

diméthyl-2-4-heptanol : P.E. 185° — D=0,849

accompagnés des alcools de moindre hydrogénation hydrocarbures liquides, saturés et incomplets :

Hexane à Octane) P.E. 60° à 130° — D=0,683 à 0,729
Hexène à Octène)

Le **butanol** a fourni :

Dans les **gaz** :

H₂, CO₂, CO, hydrocarbures saturés ou non, avec prédominance de butylène.

Dans les **liquides** :

eau.

aldéhyde butylique : 73°-77° — D=0,817

éthyl-2-hexanol : 168° — D=0,8168

diéthyl-2-4-octanol : 210° — D=0,8372

accompagnés des alcools éthyliques correspondants.

éther-oxyde de butyle : 135°-145° — D=0,782

Hydrocarbures :

Pentane à Octane) P.E. 30°-125° — D=0,670 à 0,738
Pentène à Octène)

Le **méthyl-2-butanol** ou alcool isoamylique ordinaire a donné :

Dans les **gaz** :

H₂, CO₂, CO, hydrocarbures saturés ou non.

Dans les **liquides** :

eau.

Aldéhyde valérique : 92° — D=0,820

Diisoamylaldéhyde : 190°-195° — D=0,850

Triisoamylaldéhyde : 230°-240° — D=0,878

Amylènes : 25°-40° — D=0,638

Enfin l'**heptanal** et l'**heptanol** ont fourni :

Dans les **gaz** :

H², CO², CO, hydrocarbures liquides saturés ou non.

Dans les **liquides** : pour l'**heptanol**, seul :

Ænanthol : 148°-155° — D=0,8226

Pour l'**heptanal** et l'**heptanol**.

Eau.

Diænanthylaldéhyde : 275°-280° — D=0,8494

Triænanthylaldéhyde : 340° — D=0,887

Hydrocarbures liquides :

Hexane à Octane) 50°-130° — D=0,674 à 0,764
Hexène à Octène)

Paris, 19 avril 1929.

BIBLIOGRAPHIE

Sur la catalyse des alcools primaires sur les oxydes en général

1880. JAHN. — Berichte der Deutschen Ch. Gesellschaft, T. 13, p. 983.
1886. BERTHELOT ET JUNGFLAISCH. — Traité élémentaire de chimie organique, T. 1, 2^e édition, p. 256.
1901. GRIGORIEFF. — Journal de la Société de Physique et de Chimie russe, T. 33, p. 173. — Bull. Soc. Chimie de France, T. 36, p. 612, 2^e série.
1901. IPATIEW. — Berichte Ch. Ges, T. 34, p. 593.
T. 35, p. 1057 à 1059.
T. 36, p. 1990 à 2019.
(Pyrogenetische Contactreactionen Organischen Verbindung).
1908. J.-B. SENDERENS. — Bull. Soc. Chim. Fr., 4^e série, T. 3, p. 197 à 202 (Sur le pouvoir catalytique de SiO_2 et Al_2O_3).
1910. SABATIER ET MAILHE. — Annales de Chimie et de Physique, T. 20, p. 289 (Action des oxydes métalliques sur les alcools primaires).
1912. J. B. SENDERENS. — Ann. Chim. Phys. (8), T. 25, p. 449 à 529 (Déshydratation catalytique des alcools par voie sèche. Action des oxydes métalliques, p. 465).
1912. H. WIELAND. — Berichte. Ch. Gesell. T. 45, p. 493 (Über Hydrierung und Dehydrierung).
ENGELDER. — Journal of Physical Chemistry, 21, 682 (La décomposition de l'éthanol sur Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 en éthylène et eau est arrêtée par addition de vapeur d'eau. La décomposition en acétaldéhyde et hydrogène sur TiO_2 est arrêtée par introduction d'hydrogène).
- CARROL. — Journ. of Phys. Chemistry, 22-316 (L'éthanol

donne sur la chaux sodée à 300°-400° de l'acétate de Na, H², un peu de CH⁴, C²H⁴, CO).

BASKERVILLE. — Journal of the American Chemical Society, 35-93 (Influence de ThO² à 250° sur l'éthanol).

Sur la catalyse des alcools primaires sur l'oxyde uraneux

1910. SABATIER ET MAILHE. — Ann. Chim. Phys. T. 20, 1910, p. 329.

1918. SABATIER ET GAUDION. — C. R. Acad. Sc., 166, p. 632.

1927. MAILLE ET RENAUDIE — C. R. A. S., 26, 185, p. 1598.

1928. — — — C. R. A. S., 4. 186, p. 238.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION	I
Historique. Travaux de MM. SABATIER et MAILHE	2
Travaux de MM. SABATIER et GAUDION	4
CHAPITRE I. — <i>Catalyseur : essais préliminaires</i>	7
Appareil employé	7
Catalyseur : préparation, régénération	8
Durée d'activité	10
Premiers essais : Observations	12
Plan d'étude	16
CHAPITRE II. — <i>Méthanol</i>	17
Observations	17
Interprétation théorique. Conclusion	18
CHAPITRE III. — <i>Ethanol</i>	20
Observations : Gaz	20
Liquides	23
Interprétation théorique	37
Vérifications	40
CHAPITRE IV. — <i>Propanols</i>	42
<i>Propanol normal</i>	42
Observations : Gaz	42
Liquides	45
Interprétation théorique	51
<i>Isopropanol</i>	54
Observations	54
Conclusions	56
CHAPITRE V. — <i>Butanols</i>	57
<i>Butanol normal</i>	57
Observations : Gaz	57
Liquides intermédiaires	59
Liquides	60
Essais d'amélioration des rendements	68
Interprétation théorique	74
Essai de catalyse à haute température	76

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE

(sources, milieux opaques et transparents,
appareils utilisant ses radiations).

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 avril 1929.

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLETY.

